SYNTHESE, STRUKTUR UND LEITFÄHIGKEIT VON KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
VOLKER BÖRSCHEL
aus Freudenstadt

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546526_0007

SYNTHESE, STRUKTUR UND LEITFÄHIGKEIT VON KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Volker Börschel
aus Freudenstadt

1985

Tag der mündlichen Prüfung:	22. März 1985
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Priv. Doz. Dr. I.-P. Lorenz

A b s t r a c t

BÖRSCHEL, VOLKER:
SYNTHESE, STRUKTUR UND LEITFÄHIGKEIT VON KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

Bei der Reaktion von $Mo(acac)_3$ mit Pyrazol erhält man eindimensional polymeres $[Mo(pyz)_3]_\infty$. Dieser Komplex besitzt elektrische Leitfähigkeit von 10^{-8} S/cm und nach Dotierung mit I_2 von 10^{-4} S/cm im Bereich von Halbleitern. In der polymeren Kette des $[Mo(pyz)_3]_\infty$ sind je 2 Mo-Atome symmetrisch über drei μ_2-Pyrazolatobrücken miteinander verbunden. Das antiferromagnetische Verhalten von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ ist mit einer Spinkopplung der Elektronen in der Polymerkette zu begründen.

$MoCl_3$ bildet mit Pyrazol den trans-Komplex der Form trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$, der in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Kristallstruktur ist aus zentrosymmetrischen $[MoCl_2(Hpyz)_4]^+$-Kationen und Chloridanionen aufgebaut.

Diphenylamin ergibt mit $MoCl_3$ das Tris(diphenylammonium)-nonachloro-dimolybdat(III), das in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisiert. Dieser Komplex zeigt Metall-Metall-Wechselwirkungen, der Mo-Mo-Abstand ist mit 262,8 pm deutlich kürzer als im elementaren Molybdän (272,5 pm).

Die eindimensional gestapelten Verbindungen PcMoO, PcMo und PcW weisen elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-6} S/cm auf. Durch Dotierungsversuche mit Iod können elektrische Leitfähigkeiten von 10^{-5} bis 10^{-4} S/cm erreicht werden. Im PcMoO, das in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, wird die für Mo(IV)-Verbindungen seltene quadratisch pyramidale Koordination verwirklicht. Innerhalb eines Phthalocyaninatostapels sind die O-Atome alternierend nach oben und unten orientiert. Der relativ kurze Schichtabstand von 335 pm zwischen den einzelnen Phthalocyaninatoscheiben begünstigt die gute elektrische Leitfähigkeit. PcMo und PcW kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ und sind mit bisher bekannten Phthalocyaninatometall(II)-Komplexen nicht isotyp.

Für Melanie und Karl

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Zeit von Juni 1982 bis Februar 1985 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer.
Herrn Prof. Dr. Joachim S t r ä h l e,
danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und sein stetes Interesse.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen und Kollegen für Diskussionen und tatkräftige Hilfe.

Frau R. Hüpper danke ich für die Aufnahme der Röntgendiagramme. Ferner danke ich Herrn R. Schmidt für die Durchführung der Magnetmessungen, Herrn G. Farag für die Aufnahme der FIR-Spektren, Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren und Herrn H.J. Wurmstich für die Durchführung der C, H, N, Cl-Analysen.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

V. BÖRSCHEL u. J. STRÄHLE, Z. Naturforsch., 39b, 1664 (1984).

Verwendete Abkürzungen:

M	Metall
L	Ligand
Hpyz	Pyrazol
pyz^-	Pyrazolat
Hacac	Acetylaceton
$acac^-$	Acetylacetonat
HNPh	Diphenylamin
Ph	Phenyl
Pc	Allgemeine Abkürzung für Phthalocyanin oder Pc^{2-}
TTF	Tetrathiafulvalen
TCNQ	7,7,8,8,-Tetracyano-para-chinodimethan
S	Siemens

Inhaltsverzeichnis

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Polymere Metallkomplexe	2
1.3.	Konzept eines neuen metallorganischen Leiters	4
2.	Allgemeiner Teil	7
2.1.	Monomere Metallkomplexe	7
2.1.1.	trans-Dichloro-tetrapyrazol-molybdän(III)-chlorid, trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$	7
2.1.1.1.	Darstellung und Eigenschaften	7
2.1.1.2.	Kristalldaten und Strukturbestimmung	7
2.1.1.3.	Diskussion der Struktur	14
2.1.2.	cis-Trichloro-trispyrazol-molybdän(III), cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$	16
2.1.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	16
2.1.3.	Vergleichende Betrachtung der IR- und FIR-Spektren von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$, cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ und cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$	17

2.1.4. Tris(diphenylammonium)-nonachloro-dimolybdat(III), $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ 24
2.1.4.1. Darstellung und Eigenschaften 24
2.1.4.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung 25
2.1.4.3. Diskussion der Struktur 32
2.1.4.4. Diskussion des FIR-Spektrums 38

2.2. Polymere Metallkomplexe mit Brückenliganden 40

2.2.1. Polymere Pyrazolatokomplexe 40

2.2.2. Tris-(μ_2-pyrazolato)-molybdän(III), $[Mo(pyz)_3]_\infty$ 41
2.2.2.1. Darstellung und Eigenschaften 41
2.2.2.2. Diskussion des IR-Spektrums und Strukturvorschlag 42
2.2.2.3. Leitfähigkeitsuntersuchungen 45
2.2.2.4. Diskussion der magnetischen Eigenschaften 46

2.3. Eindimensional gestapelte Metallkomplexe ohne Brückenliganden 50

2.3.1. Vorbemerkungen 50

2.3.2. Phthalocyaninatokomplexe von Metallen der VI.-Nebengruppe 50

2.3.3. Kristallaufbau von metallhaltigen Phthalocyaninen 52

2.3.4. Oxo-phthalocyaninato-molybdän(IV), PcMoO 55

2.3.4.1. Synthese und Eigenschaften 55
2.3.4.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung 56
2.3.4.3. Diskussion der Struktur 62
2.3.4.4. Leitfähigkeitsuntersuchungen 65

2.3.5. Phthalocyaninato-molybdän(II), PcMo 69
2.3.5.1. Synthese und Eigenschaften 69

2.3.6. Phthalocyaninato-wolfram(II), PcW 70
2.3.6.1. Synthese und Eigenschaften 70

2.3.7. Diskussion der IR- und FIR-Spektren von PcMoO, PcMo und PcW 72

2.3.8. Diskussion der Massenspektren von PcMoO, PcMo und PcW 75

3. Experimenteller Teil 78

3.1. Vorbemerkungen 78

3.2. Ausgangsverbindungen 78

3.3. Darstellungsmethoden 79
3.3.1. Darstellung von cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ 79
3.3.2. Darstellung von cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$ 80
3.3.3. Darstellung von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$ 80
3.3.4. Darstellung von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ 81
3.3.5. Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $Mo(acac)_3$ 82
3.3.6. Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $Mo(CO)_6$ 82

3.3.7.	Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $MoCl_3$	83
3.3.8.	Darstellung von PcMoO	83
3.3.9.	Darstellung von PcMo	84
3.3.10.	Darstellung von PcW	84
3.4.	Analysenmethoden	85
3.4.1.	Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-analysen	85
3.5.	Physikalisch-chemische Untersuchungen	86
3.5.1.	IR- und FIR-Spektren	86
3.5.3.	Leitfähigkeitsmessungen	86
3.5.4.	Magnetische Messungen	87
3.5.5.	Röntgenographische Untersuchungen	87
3.6.	F_o-F_c-Tabellen	88
3.7.	Verwendete Rechenprogramme	88
4.	Zusammenfassung	90
5.	Literaturverzeichnis	94

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

Obwohl organische Polymere in der Regel als Isolatoren Verwendung finden, hat die Beobachtung, daß bestimmte organische Verbindungen im festen Zustand elektrische Eigenschaften eines Metalls aufweisen können, bei Chemikern und Physikern großes Interesse gefunden, wie die zahlreichen Übersichtsartikel [1-5] dokumentieren.

Diese Tatsache läßt eine ungewöhnliche Struktur der organischen Polymere erwarten. Die Beziehung zwischen der Struktur eines Polymeren und seiner Fähigkeit, elektrische Ladung zu transportieren, wird der Schlüssel für den Fortschritt auf diesem Gebiet sein, auch wenn bisher noch keine völlig befriedigende Theorie für die elektrische Leitfähigkeit organischer Stoffe entwickelt wurde.

Es gibt bereits eine Reihe von organischen Verbindungen mit ausgezeichneten Leitfähigkeitswerten, wobei der aus 7.7.8.8. Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Tetrathiafulvalen (TTF) gebildete Charge-Transfer-Komplex mit einer Leitfähigkeit von 650 $Ohm^{-1}cm^{-1}$ bei Raumtemperatur den Spitzenreiter darstellt[6].

In jüngster Zeit gelang die Synthese der ersten organischen Supraleiter [7]. Supraleitende Schaltelemente sind extrem schnell und können mit den besten Transistorelementen konkurrieren. Beispielsweise verwendet man supraleitende Magnetfeldmesser in der Medizin zur Erforschung des Gehirns und zur Diagnostizierung von Gehirnkrankheiten.

Nachdem sich nicht nur organische Polymere, sondern auch metallorganische Polymere als ausgezeichnete Leiter erwiesen - ja sogar mit ihrer Leitfähigkeit den Metallen gleichkamen- waren sie in der Fachwelt bald als "organische Metalle", "synthetische Metalle" oder"molekulare Metalle" bekannt.

1.2. Polymere Metallkomplexe

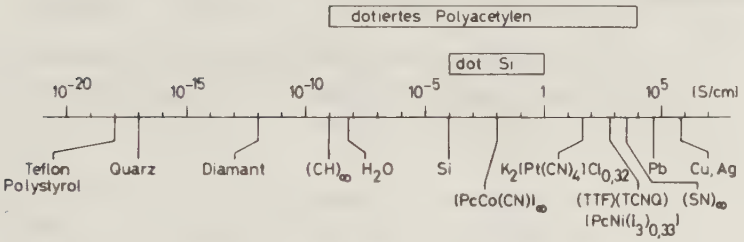
Polymere Metallkomplexe können entweder über direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen oder über Metall-Ligand-Metall-Bindungen polymerisieren.

Ein bekanntes Beispiel für die erste Art stellen die Krogmannschen Salze $K_2(Pt(CN)_4)Cl_{0,32}.2,6\ H_2O$ [8] dar, bei denen die planaren $Pt(CN)_4$-Komplexe im Kristall übereinandergestapelt sind, so daß eine lineare Metallkette entsteht. Es wird metallische Leitfähigkeit entlang der Metallkette beobachtet.

Im zweiten Fall können leitfähigkeitsfördernde, konjugierte Elektronensysteme dadurch entstehen, daß die π^*-Orbitale des Liganden mit den d-Orbitalen des Metallatoms überlappen, so daß die Beweglichkeit von π-Elektronen und dadurch die Leitfähigkeit stark erhöht wird. Vertreter dieses Strukturtyps sind die Sauerstoff-verbrückten Metallphthalocyanine der vierten Hauptgruppe [9] und das Cyanid-überbrückte Phthalocyanin des Kobalt [10]. Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob auch eine direkte Wechselwirkung der π-Systeme der Phthalocyaninatoliganden untereinander die Leitfähigkeit bewirkt. Beispielsweise zeigen auch monomere Oxophthalocyaninatokomplexe von Ti und Mo nach Dotierung gute Leitfähigkeit.

Weitere Beispiele können den Übersichtsartikeln [1-5] und Abbildung 1 entnommen werden.

Abb. 1: Leitfähigkeitswerte von einigen Leitern bei Raumtemperatur.



1.3 Konzept eines neuen metallorganischen Leiters [11,12,13]

Ein von HANACK, SEELIG und STRÄHLE vorgeschlagenes System polymerer Metallkomplexe basiert auf dem Prinzip, daß planare Metallkomplexe über axial gebundene Brückenliganden zu linearen, polymeren Ketten verknüpft sind. Die strukturelle Konzeption dieses neuen Leitertyps läßt sich in vier Punkten zusammenfassen:

a) Das zentrale Metallatom sollte ein Übergangsmetallatom, z.B. Eisen, sein, das oktaedrische Koordination anstrebt.

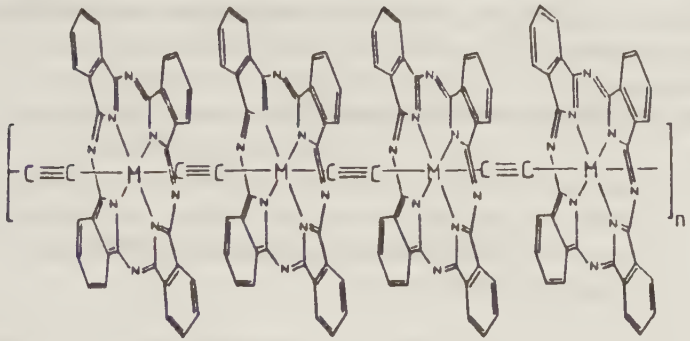
b) Das Metallatom M wird von einem vierfach koordinierenden, planaren Ringsystem (in Abb. 2 besteht das Ringsystem aus dem Phthalocyaninatoliganden) oder vier gleichartigen Liganden X_4 in der äquatorialen Ebene umgeben.

c) Die beiden axialen Positionen werden mit zweizähnigen Liganden L besetzt, deren Koordinationsstellen jedoch nicht chelatartig an einem Zentralatom abgesättigt werden können, sondern die MX_4-Einheiten zu linearen Ketten verbinden.

d) Der Brückenligand L soll seinerseits ein oder zwei gekreuzte, longitudinale π-Systeme besitzen (1,4-Diisocyanobenzol, 1,4-Diazin).

Abbildung 2 zeigt den Aufbau eines solchen Polymeren mit dem Acetylidion C_2^{2-} als Brückenliganden.

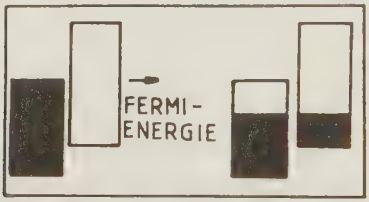
Abb. 2: Beispiel eines neuen metallorganischen Polymeren



Nach Berechnungen von F.F. SEELIG ist für eine entsprechende Verbindung mit Tetrazaphorphin als äquatorialem Liganden-system Leitfähigkeit zu erwarten. Allerdings ergibt die Rechnung auch, daß die Leitfähigkeit im wesentlichen nicht über ein delokalisiertes π-Elektronensystem infolge der Metall-d_π-Acetylen-p_π-Überlappung zustande kommt, sondern daß die Leitfähigkeit vor allem durch das nur teilweise gefüllte Kristallorbital der axialen σ-Bindung bewirkt wird, bei der die d_{z^2}-Orbitale des Eisens mit den sp-Hybridorbitalen der Acetylidliganden kombinieren. Zu einem geringen Prozent-satz sind auch die p_x- und p_y-Orbitale der vier koordinieren-den Stickstoffatome des Tetrazaphorphin bei der Elektronen-konjugation beteiligt. Dabei handelt es sich aber nicht mehr um die klassische π-Konjugation.

Die Modellrechnung ergibt ein weiteres unerwartetes Ergebnis: Die nur teilweise Besetzung des zur Leitfähigkeit führenden Energiebandes beruht nicht auf einer Kombination unvollständig besetzter Molekülorbitale, sondern kommt ausschließlich durch die Überschneidung eines ursprünglich vollen Valenzbandes mit einem ursprünglich leeren Leitfähigkeitsband ähnlicher Energie zustande.

Abb. 3: Überschneidung eines ursprünglich vollen Valenzbandes mit einem ursprünglich leeren Leitfähigkeitsband ähnlicher Energie bei der Modellverbindung in Abbildung 2.



2. Allgemeiner Teil

2.1. Monomere Metallkomplexe

2.1.1. trans-Dichloro-tetrapyrazol-molybdän(III)chlorid, trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$

2.1.1.1. Darstellung und Eigenschaften

trans-Dichloro-tetrapyrazol-molybdän(III)chlorid erhält man durch Umsetzung von $MoCl_3$ und Pyrazol in einer evakuierten Glasampulle bei 140° C in Form von gelben, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Kristallen.

Wie für ein d^3-System mit einem Gesamtspin von S=3/2 im Grundzustand zu erwarten ist, findet man ein experimentelles magnetisches Moment von 3,76 B.M.. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert von 3,87 B.M. für drei ungepaarte Elektronen überein.

2.1.1.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Raumgruppe und der Gitterkonstanten wurden mit einem gelben, plättchenförmigen Einkristall der ungefähren Abmessungen 0,30 x 0,25 x 0,05 mm BUERGER-Präzessionsaufnahmen durchgeführt. Die genauen Gitterkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer

CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1: Kristalldaten von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$

Formel	$C_{12}H_{16}N_8MoCl_3$
Molmasse	474,5
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 806,0(4) pm
bei RT	b = 845,2(4) pm
	c = 1498,1(3) pm
	α = 102,8(7)°
	β = 91,4(0)°
	γ = 110,3(3)°
Zellvolumen	V = 927,1 10^6 . pm^3
Dichte	ρ_x = 2,008 g/cm^3
Formeleinheiten	Z = 2

Für die Strukturaufklärung wurde von den möglichen Raumgruppen P 1 und $P\bar{1}$ die zentrosymmetrische angenommen, die sich dann auch im Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigte.

In der triklinen Aufstellung wurden im Beugungswinkelbereich von Θ=5° - 70° mit monochromatischer CuKα-Strahlung 7047 Reflexe gemessen, von denen nach der üblichen LP-Korrektur und der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters 3232 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ übrig blieben.

Die Lösung der Struktur gelang mit den Direkten Methoden [14] und anschließenden Differenzfouriersynthesen. Zunächst ergaben sich die Atomkoordinaten eines Molybdänatoms auf der speziellen Lage 1a. Eine Verfeinerung dieses Atoms führte

zu einem Gütefaktor von R = 0,530. Eine folgende Differenzfouriersynthese führte auf die Position des zweiten Molybdänatoms in der speziellen Lage 1f (R=0,407). Mit Hilfe weiterer Differenzfouriersynthesen konnten schrittweise die Lagen der Chloratome und der Pyrazoleinheiten bestimmt werden. Eine Verfeinerung aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem R-Wert von 0,124. Die Einbeziehung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte den R-Wert auf 0,063.

Nachdem die berechneten Wasserstoffpositionen in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen wurden, sank der R-Wert auf 0,059. Unter Berücksichtigung der Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten konnte schließlich der endgültige Gütefaktor von R = 0,047 erreicht werden.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Orts- und Temperaturparameter der Atome, sowie wichtiger Abstände und Winkel in den Tabellen 2 - 4 zusammengefaßt.

Tab. 2: Orts- und Temperaturparameter der Atome in trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B $[pm^2 \cdot 10^4]$
Mo1	0.000	0.000	0.000	1.56(1)
Mo2	0.500	0.000	0.500	1.81(1)
Cl1	0.3143(2)	0.1653(2)	0.0174(1)	2.59(3)
Cl2	0.6649(2)	-0.1865(2)	0.4541(1)	2.90(3)
Cl30	-0.5286(2)	-0.3971(2)	0.2014(1)	3.63(4)
N1	0.0098(6)	-0.0174(7)	0.1428(3)	2.3(1)
N2	-0.0454(6)	0.2409(6)	0.0461(4)	2.0(1)
N3	0.2586(6)	-0.2167(7)	0.4384(4)	2.3(1)
N4	0.4636(7)	-0.0880(7)	0.6270(4)	2.4(1)
N11	-0.1226(7)	-0.1297(7)	0.1766(4)	2.3(1)
N21	0.0737(7)	0.3916(7)	0.0957(4)	2.4(1)
N31	0.2433(8)	-0.3601(9)	0.3732(4)	3.6(2)
N41	0.4507(8)	0.0095(7)	0.7115(4)	3.0(1)
C12	-0.077(1)	-0.110(1)	0.2664(5)	3.6(2)
C13	0.088(1)	0.016(1)	0.2907(5)	4.1(2)
C14	0.1366(9)	0.070(1)	0.2120(5)	3.6(2)
C22	-0.001(1)	0.5115(9)	0.1209(5)	3.1(2)
C23	-0.1755(9)	0.4367(9)	0.0885(6)	3.5(2)
C24	-0.2011(8)	0.2711(9)	0.0413(5)	2.9(1)
C32	0.076(1)	-0.468(1)	0.3563(6)	4.0(2)
C33	-0.022(1)	-0.398(1)	0.4101(6)	4.1(2)
C34	0.0920(9)	-0.244(1)	0.4597(6)	3.5(2)
C42	0.417(1)	-0.090(1)	0.7715(5)	3.8(2)
C43	0.410(1)	-0.253(1)	0.7274(5)	3.4(2)
C44	0.4394(9)	-0.2455(9)	0.6382(5)	2.9(2)

Tab. 3: Anisotrope Temperaturparameter der Atome in trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$.
Die Parameter B_{ij} beziehen sich auf den Ansatz

$$\exp[-0.25(h^2 \cdot a^{*2} \cdot B_{11} + ... + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot B_{23})].$$

Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$B[pm^2 \cdot 10^4]$
Mo1	1.06(2)	2.41(2)	1.16(2)	0.75(2)	0.12(2)	0.14(2)	1.56(1)
Mo2	1.13(2)	2.86(2)	1.31(2)	0.72(2)	0.14(2)	0.27(2)	1.81(1)
Cl1	1.20(4)	3.55(6)	2.50(6)	0.55(4)	0.10(4)	0.21(5)	2.59(3)
Cl2	2.48(5)	4.42(6)	2.26(6)	2.01(4)	0.62(4)	0.49(5)	2.90(3)
Cl30	2.95(6)	3.68(7)	3.37(7)	1.05(5)	0.19(6)	-0.62(6)	3.63(4)
N1	1.8(2)	3.4(2)	1.5(2)	0.9(1)	0.3(1)	0.5(2)	2.3(1)
N2	1.6(2)	2.3(2)	2.1(2)	0.7(1)	0.3(1)	0.5(1)	2.0(1)
N3	1.7(2)	3.2(2)	1.7(2)	0.8(1)	0.2(2)	0.2(2)	2.3(1)
N4	2.1(2)	3.3(2)	1.6(2)	0.9(1)	0.3(2)	0.3(2)	2.4(1)
N11	2.2(2)	3.1(2)	1.8(2)	1.0(1)	0.6(2)	0.8(2)	2.3(1)

Tab. 3: Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}	$B[pm^2 \cdot 10^4]$
N21	2.6(2)	2.7(2)	2.0(2)	1.1(1)	0.3(2)	0.5(2)	2.4(1)
N31	2.8(2)	4.3(3)	2.5(2)	0.7(2)	0.3(2)	-0.3(2)	3.6(2)
N41	4.0(2)	3.8(2)	1.5(2)	2.0(2)	0.9(2)	0.7(2)	3.0(1)
C12	3.8(3)	5.9(3)	2.1(2)	2.3(2)	0.9(2)	1.8(2)	3.6(2)
C13	2.5(3)	7.8(4)	1.9(2)	1.2(3)	-0.1(2)	1.8(2)	4.1(2)
C14	1.8(2)	6.3(4)	2.0(2)	0.8(2)	-0.5(2)	0.8(2)	3.6(2)
C22	4.2(3)	3.0(2)	2.5(3)	1.8(2)	0.8(2)	0.5(2)	3.1(2)
C23	3.4(2)	3.9(2)	4.1(3)	2.4(3)	1.5(2)	1.3(2)	3.5(2)
C24	2.3(2)	3.9(2)	3.3(3)	2.0(2)	0.7(2)	1.0(2)	2.9(1)
C32	3.4(3)	3.7(3)	3.4(3)	0.1(3)	-0.3(3)	-0.1(3)	4.0(2)
C33	2.1(3)	4.5(3)	4.8(4)	0.3(2)	0.1(3)	1.0(3)	4.1(2)
C34	1.6(2)	4.4(3)	3.8(3)	0.5(2)	0.4(2)	0.8(3)	3.5(2)
C42	4.5(3)	5.6(3)	1.8(2)	2.2(2)	0.6(2)	1.1(2)	3.8(2)
C43	3.3(3)	4.2(3)	2.9(3)	1.3(2)	0.5(2)	1.7(2)	3.4(2)
C44	2.6(2)	3.0(3)	2.6(3)	0.6(2)	0.4(2)	0.5(2)	2.9(2)

Tab. 4: Abstände und Winkel in trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$.
Angaben in pm. Standardabweichungen in Klammern.

Molekül 1		Molekül 2	
Mo1 - Cl1	240,5(1)	Mo2 - Cl2	239,9(1)
Mo1 - N1	217,9(4)	Mo2 - N3	216,2(4)
Mo1 - N2	216,2(4)	Mo2 - N4	218,5(4)
N1 - N11	135,5(5)	N3 - N31	134,3(6)
N1 - C14	132,2(6)	N3 - C34	134,0(6)
N11 - C12	134,6(6)	N31 - C32	132,0(7)
C12 - C13	136,4(8)	C32 - C33	133,0(9)
C13 - C14	137,3(8)	C33 - C34	134,4(8)
N2 - N21	133,9(5)	N4 - N41	137,6(5)
N2 - C24	136,9(6)	N4 - C44	132,9(7)
N21 - C22	134,3(6)	N41 - C42	133,4(7)
C22 - C23	135,0(8)	C42 - C43	137,4(9)
C23 - C24	136,3(8)	C43 - C44	137,7(7)
Winkel in Grad			
Cl1 - Mo1 - N1	91,6(1)	Cl2 - Mo2 - N3	88,8(1)
Cl1 - Mo1 - N2	88,8(1)	Cl2 - Mo2 - N4	88,3(1)
N1 - Mo1 - N2	88,4(2)	N3 - Mo2 - N4	87,6(2)
N11 - N1 - C14	106,3(4)	N31 - N3 - C34	104,1(4)
N1 - N11 - C12	109,7(4)	N3 - N31 - C32	110,2(5)
N11 - C12 - C13	107,8(5)	N31 - C32 - C33	109,0(5)
C12 - C13 - C14	105,5(5)	C32 - C33 - C34	105,3(5)
N1 - C14 - C13	110,8(5)	N3 - C34 - C33	111,4(5)

2.1.1.3. Diskussion der Struktur

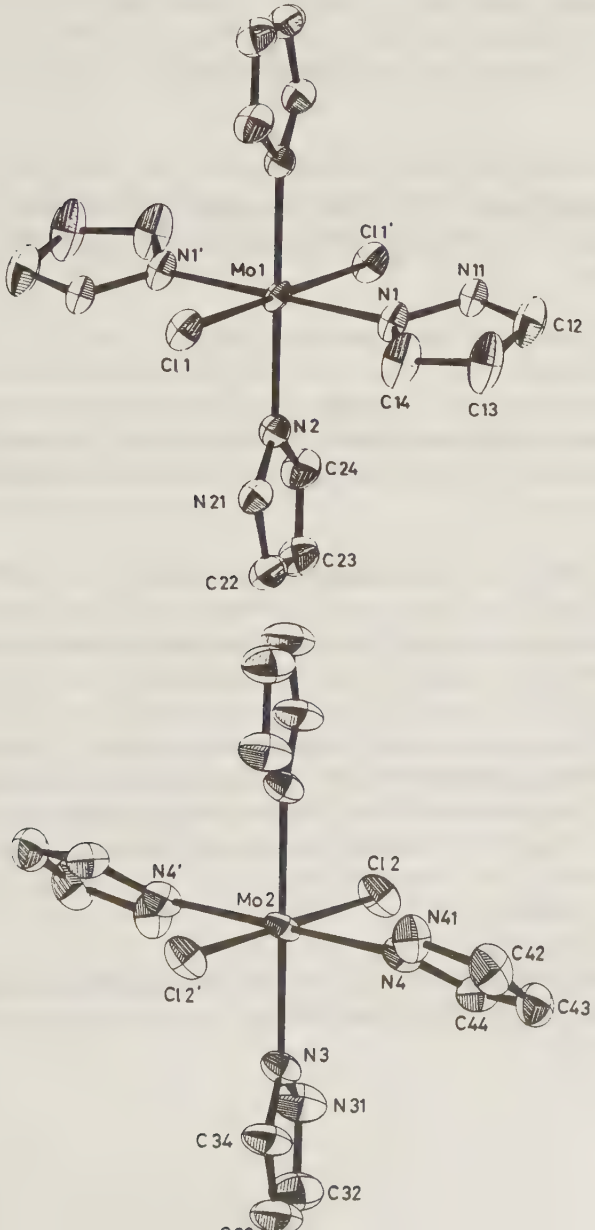
Die Kristallstruktur von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$ ist aus zentrosymmetrischen $[MoCl_2(Hpyz)_4]^+$-Kationen und Chloridanionen aufgebaut. In Abbildung 4 sind die zwei symmetrieunabhängigen Kationen dargestellt. Sie unterscheiden sich innerhalb der Standardabweichungen nicht voneinander (Tab. 4).

Die Molybdänatome, die die Symmetriezentren 0,0,0 und 1/2,0,1/2 besetzen, sind durch eine nahezu oktaedrische Umgebung gekennzeichnet. Die Ebenen der planaren Pyrazolringe sind in beiden Molekülen leicht gegeneinander verdreht.

In beiden Molekülen stimmen die Abstände der transständigen Chloratome (240,5 pm, 239,9 pm) gut überein und sind mit Molybdän-Chlor-Abständen in anderen Molybdän(III)-Komplexen [15] vergleichbar. Die Mo-N-Abstände betragen im Mittel 216,7 pm und entsprechen den Erfahrungswerten für Mo-N-Einfachbindungen.

Der relativ kurze Abstand von 305,8 pm zwischen dem nicht koordinierten Chloridanion und dem Atom N41 des Pyrazolrings legt die Vermutung nahe, daß eine Wasserstoffbrückenbindung vorliegt. Eine wesentliche Veränderung der N-H-Valenzschwingung konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Abb. 4: Struktur des Komplexes trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$.



2.1.2. cis-Trichloro-trispyrazolmolybdän(III), cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$

2.1.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Eine elegante Methode zur Darstellung von analysenreinem $[Mo(pyz)_3]_\infty$ könnte die Umsetzung gemäß Gleichung 1 sein, weil hierbei ausschließlich leicht flüchtige Nebenprodukte entstehen.

$$MoCl_3(THF)_3 + 3\ Hpyz \longrightarrow [Mo(pyz)_3]_\infty + 3\ HCl + 3\ THF \quad (1)$$

Es findet jedoch in siedendem Methylenchlorid nur ein Austausch von THF durch Pyrazol statt (Gl. 2), so daß cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers gebildet wird.

$$MoCl_3(THF)_3 + 3\ Hpyz \longrightarrow cis\text{-}MoCl_3(Hpyz)_3 + 3\ THF \quad (2)$$

Offensichtlich ist die Reaktionstemperatur zu niedrig, um die Abspaltung von HCl zu bewirken.

Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung MoX_3L_3 können aus $Mo(CO)_4X_2$ mithilfe einer Disproportionierungsreaktion [16] in Lösungsmitteln wie Acetonitril, Benzonitril, Pyridin und THF hergestellt werden. Die anderen Produkte der Reaktion sind jedoch nicht näher bekannt; vermutlich handelt es sich um Mo(0)-Komplexe.

$MoCl_3(py)_3$ und $MoBr(py)_3$ (py = Pyridin) werden aus $MoCl_3$ bzw. $MoBr_3$ und Pyridin bei höheren Temperaturen hergestellt [17].

In der Verbindungsklasse MoX_3L_3 ist nur von $MoCl_3(py)_3$ [18] die Struktur bekannt. BRENCIC, der diesen Komplex aus $(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$ hergestellt hat, konnte zeigen, daß es sich hierbei um den trans-Komplex handelt.

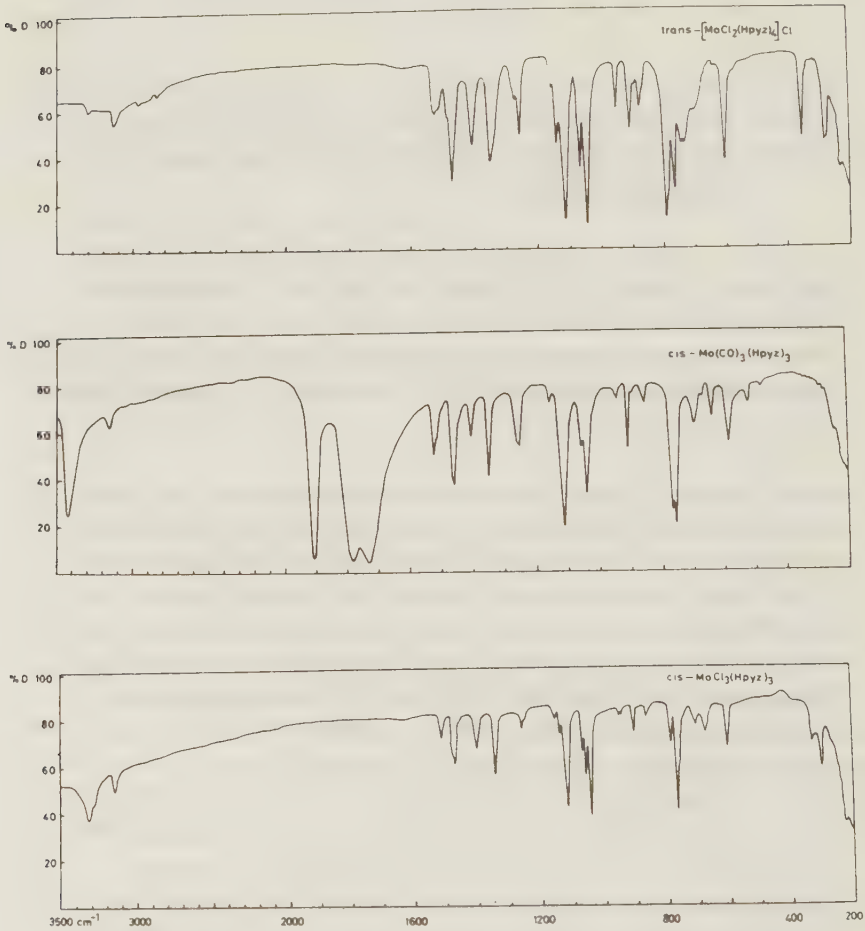
2.1.3. Vergleichende Betrachtung der IR- und FIR-Spektren von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$, cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ und cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$

Abbildung 5 zeigt die IR-Spektren der drei Verbindungen im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1}. Alle Spektren werden durch die intensiven Absorptionen des koordinierten Pyrazols geprägt, die gegenüber dem freien Liganden geringfügig verschoben sind.

Hinzu kommen in der Tricarbonylverbindung noch die Absorptionen der C=O-Gruppen. Entsprechend der lokalen Symmetrie C_{3v} der $Mo(CO)_3$-Gruppierung werden im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden der Rasse A_1 und E im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet. Auffallend ist, daß die bei kleineren Wellenzahlen auftretende E-Schwingung eine charakteristische Aufspaltung erfährt. Vermutlich liegt die Ursache in einer Erniedrigung der C_{3v}-Symmetrie durch die Pyrazolliganden.

Die N-H-Valenzschwingung des freien, nicht koordinierten Pyrazols tritt bei 3120 cm^{-1} auf. In den vorliegenden Pyrazolkomplexen werden dagegen jeweils zwei N-H-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen beobachtet (Tab. 5).

Abb. 5: IR-Spektren von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$, cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$ und cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$.



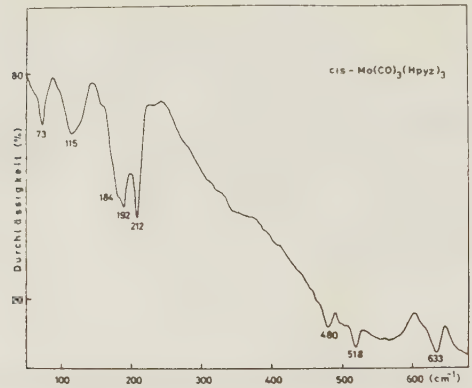
Tab. 5: Lage der N-H-Valenzschwingungsfrequenzen bei verschiedenen Pyrazolkomplexen.

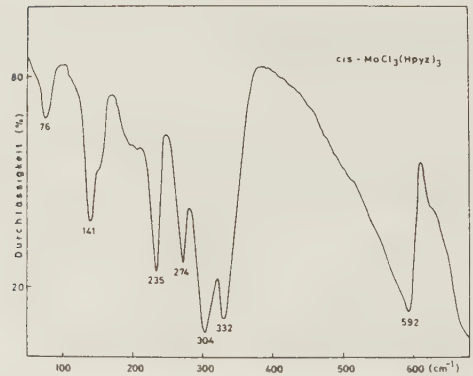
Komplex	ν_{N-H} [cm^{-1}]	Lit.
trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$	3300, 3140	[diese Arbeit]
cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$	3320, 3142	[diese Arbeit]
$Cd(ClHpyz)_2$	3375, 3280	[19]
$Ni(ClHpyz)_2$	3370, 3280	[19]
$[Mo(\eta\text{-}C_5H_5)_2Br(Hpyz)]\,[PF_6]$	3290	[20]

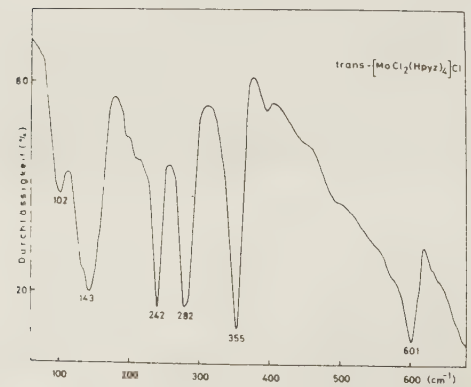
Die im freien Pyrazol bei 615 cm^{-1} auftretende out of plane Schwingung ist in allen drei Molybdänkomplexen nach niederen Wellenzahlen verschoben. Diese sowohl für Pyrazol- als auch für Pyrazolatokomplexe typische Absorption erscheint in den cis-Komplexen bei 592 cm^{-1} und im trans-Komplex bei 604 cm^{-1}. In Pyrazolatokomplexen beobachtet man im allgemeinen eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen, z.B. im Silberpyrazolat bei 628 cm^{-1} [21]. Zweifelsohne kann diese out of plane Schwingung als Indiz für die Komplexbildung des Pyrazols angesehen werden. Es erscheint möglich, daß man einen Anstieg dieser Schwingungsfrequenz als Hinweis auf eine Zunahme der Metall-Stickstoff-Bindungsstärke ansehen kann.

Um eindeutig den Schwingungsbereich der Mo-N-Valenzschwingungen von dem der Mo-Cl-Valenzschwingungen unterscheiden zu können, wurde die Chlorfreie Verbindung cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$ als Vergleichssubstanz hergestellt. Die FIR-Spektren der drei Komplexe sind in Abbildung 6 wiedergegeben.

Abb. 6: FIR-Spektren von cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$, cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ und trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$ im Bereich von 600 bis 60 cm^{-1}.







Übereinstimmend zeigen die FIR-Spektren der cis-Verbindungen die typische Topologie einer facialen $MoCl_3$- bzw. MoN_3 - Anordnung. Die lokale C_{3v}-Symmetrie läßt zwei Mo-N-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E und zwei Mo-C- bzw. Mo-Cl-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E erwarten.

Die Mo-N Absorptionen erscheinen im cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$ bei 212 und 192 cm^{-1} und im cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ bei 274 und 235 cm^{-1}. Dieser Unterschied ist eine Folge des trans-Effektes der Carbonylgruppen. Durch Überlappung der besetzten d-Orbitale des Molybdäns mit unbesetzten π^*-Orbitalen der Carbonylgruppe wird eine π-Rückbindung ausgebildet, in der Elektronendichte vom Metall an den Liganden zurückfließt. Dabei wird die Elektronendichte in der Position des transständigen Liganden vermindert und die Mo-N-Bindung geschwächt.

Monomere oktaedrische trans-Komplexe der Form MoX_2L_4 (X = Halogen, L = Heterozyklus) besitzen D_{4h}-Symmetrie. Gruppentheoretische Überlegungen lassen deshalb eine Mo-N-Valenzschwingung der Rasse E_u und eine Mo-Cl-Schwingung der Rasse A_{2u} erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt scheint jedoch die Interpretation schwierig, da bei 282 und 242 cm^{-1} zwei Mo-N-Valenzschwingungen auftreten. Die Röntgenstrukturanalyse von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$ zeigt, daß durch die Verdrehung der Pyrazoleinheiten die Molekülsymmetrie nach C_i erniedrigt wird. Die Raumgruppe $P\bar{1}$ mit dem Inversionszentrum als einzigem Symmetrieelement deutet bereits auf die Punktsymmetrie C_i hin. Im FIR-Spektrum resultiert eine Aufspaltung der Schwingung der Rasse E_u in zwei Schwingungen der Rasse A_u beim Übergang von D_{4h} nach C_i.

Zusammenfassend kann also eine Zweiteilung des FIR-Spektrums in den Bereich der Mo-N-Valenzschwingungen zwischen 180 und 290 cm^{-1} und in den Bereich der Mo-Cl-Valenzschwingungen zwischen 300 und 360 cm^{-1} vorgenommen werden. Die Zuordnung kann auch daher zweifelsfrei erfolgen, da Pyrazol in diesen Regionen keine Absorptionen aufweist.

Tabelle 6 gibt die Zuordnung der Schwingungsbanden aus Abbildung 6 in tabellarischer Form wieder und stellt eine Übersicht der bisher durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an analogen Metall-Halogen-Stickstoffkomplexen dar.

Tab. 6: FIR-Daten von Metall-Halogen-Stickstoffkomplexen nach steigender Masse des Metalls.
st = stark, m = mittel, sch = Schulter, s = schwach,
Hpyz = Pyrazol, py = Pyridin.

Komplex	Rasse	$\nu_{(M-Cl)}$	Int.	Rasse	$\nu_{(M-N)}$	Int.	Lit.
trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$	A_{2u}	355	st	A_u	282	st	[diese
				A_u	242	st	Arbeit]
trans-$[RhCl_2(py)_4]Cl$	A_{2u}	364	st	E_u	246	st	[22]
trans-$[IrCl_2(py)_4]Cl$	A_{2u}	335	st	E_u	260	st	[22]
					255	sch	
$cis\text{-}MoCl_3(Hpyz)_3$	A_1	332	st	A_1	274	m	[diese
	E	304	st	E	235	m	Arbeit]
$cis\text{-}Mo(CO)_3(Hpyz)_3$	--	--	--	A_1	212	m	[diese
				E	192	m	Arbeit]
					184	sch	
$cis\text{-}RhCl_3(py)_3$	A_1	341	st	A_1	266	m	[22]
	E	325	m	E	245	s	
$cis\text{-}IrCl_3(py)_3$	A_1	325	st	A_1	270	m	[23]
	E	317	st	E	266	sch	
		303	sch				

2.1.4. Tris(diphenylammonium)-nonachloro-dimolybdat(III), $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$

2.1.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Komplexe der Form $A_3M_2X_9$ mit Metallatomen der VI. Nebengruppe und den Halogen Chlor und Brom sind hinreichend bekannt [24 - 33].

Nonahalogenodimetallate können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Bei der am häufigsten angewandten Methode (Gl. 3) werden die Alkalihalogenide (AX) und Metalltrihalogenide (MX_3) in einer evakuierten Glasampulle mehrere Tage bei Temperaturen zwischen 400° und 700° zur Reaktion gebracht. Anstatt der Alkalihalogenide können auch die Ammoniumhalogenide eingesetzt werden (Gl. 4).

$$3\ AX + 2\ MX_3 \longrightarrow A_3M_2X_9 \quad [25] \qquad (3)$$

$$3\ NH_4Cl + 2\ VCl_3 \longrightarrow (NH_4)_3V_2Cl_9\ [34] \qquad (4)$$

$$3(Et_4N)Br + 2\ CrBr_3 \longrightarrow (Et_4N)_3Cr_2Br_9\ [27] \qquad (5)$$

$$[(n\text{-}C_3H_7)_4N]Mo(CO)_4Cl_3 + [(n\text{-}C_3H_7)_4N]_2MoCl_6 \longrightarrow [(n\text{-}C_3H_7)_4N]_3Mo_2Cl_9 + 4\ CO \quad [31] \qquad (6)$$

$$6\ HNPh_2 + 3\ MoCl_3 \longrightarrow (H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9 + Mo(NPh_2)_3 \quad [\text{diese Arbeit}]$$

Auch in Lösung ist es möglich, $A_3M_2X_9$-Komplexe herzustellen. $(EtN)_3Cr_2Br_9$ [27] wird aus Tetraethylammoniumbromid und Chromtribromid in siedendem Acetylbromid

erhalten (Gl. 5).

Durch oxidative Substitution von CO durch Cl^- in $Mo(CO)_4Cl_3^-$ mit $MoCl_6^{2-}$ in Methylenchlorid gelingt bei schonenden Reaktionsbedingungen die Isolierung von $Mo_2Cl_9^{3-}$ [31] (Gl. 6).

Die in Gleichung 7 beschriebene Darstellung stellt eine neue Variante zur Herstellung von $A_3M_2X_9$-Komplexen dar. Die Reaktion gelingt sehr gut bei Verwendung eines Überschusses an Diphenylamin in einer evakuierten Glasampulle bei 180° C. Dabei erhält man die Verbindung in Form von roten, plättchen- oder nadelförmigen Kristallen, die in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Methanol löslich und in Methylenchlorid und Toluol unlöslich sind.

2.1.4.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung

Nach der in Kapitel 2.1.4.1. beschriebenen Reaktion erhält man diese Verbindung sowohl in Form von roten Plättchen als auch von roten Nadeln. Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Plättchen mit den Abmessungen 0,35 x 0,50 x 0,15 mm ausgewählt. BUERGER-Präzessionsaufnahmen wiesen auf monokline Kristallsymmetrie hin. Mögliche Raumgruppen waren Cc oder C2/c, da die Auslöschungsregeln

hkl : h + k = 2n und
h0l : l = 2n beobachtet wurden.

Die aus den BUERGER-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit den anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel auf dem Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Werten überein.

Tabelle 7 enthält die Kristalldaten von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$.

Tab. 7: Kristalldaten von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$.

Formel	$(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9 \cdot 2\ H_2NPh$
Molmasse	1207,5
Raumgruppe	C2/c Nr. 15
Gitterkonstanten	a = 2137,6(4) pm
bei RT	b = 2482,5(3) pm
	c = 1012,2(2) pm
	β = 98,8(3)°
Formeleinheiten	Z = 4
Zellvolumen	V = 5281,3 $10^6 \cdot pm^3$
Dichte	ρ_x = 1,719 g/cm^3

Im Beugungswinkelbereich von Θ = 5° bis 65° wurden mit CuKα-Strahlung 6733 Reflexe mit ω /ϑ-scan auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 gemessen. Nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters und der Korrektur bezüglich des Lorentz- und Polarisationsfaktors verblieben 2734 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\delta(I)$.

Die Auswertung einer dreidimensionalen Patterson-Synthese in der Raumgruppe C2/c ergab die Ortskoordinaten der beiden symmetrieunabhängigen Molybdänatome. Anschließenden Differenzfouriersynthesen konnten die Atomkoordinaten von fünf Chloratomen entnommen werden. Schwierigkeiten traten bei der Verfeinerung der Atomparameter der Diphenylammoniumkationen auf. Die isotropen Temperaturparameter einiger Kohlenstoffatome erreichten Werte kleiner eins; auch in mehreren Zyklen war es nicht möglich,das System vollständig zu verfeinern. Die Folge war, daß die C-C-

Abstände sehr unterschiedliche Werte annahmen. In diesem Stadium der Strukturbestimmung konnte auch nur ein R-Wert von 0.181 erreicht werden. Auch der Wechsel in die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Cc ergab kein sinnvolles Ergebnis.

Mögliche Gründe für diese Probleme können zum einen in der nicht durchgeführten Absorptionskorrektur, aber auch in einer Fehlordnung im Kristallsystem liegen.

Zufriedenstellende Ergebnisse konnten erst erreicht werden, als von einem zweiten nadelförmigen Kristall mit den Abmessungen 1,55 x 0,10 x 0,05 mm 6686 Reflexe mit CuK_α-Strahlung mit $\omega/2\vartheta$-scan registriert wurden.Dieser Kristall zeigte dieselben Gitterkonstanten wie der plättchenförmige Kristall.

Unter Zugrundelegung der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c wurde nun mit 1705 symmetrieunabhängigen Reflexen eine neue Strukturbestimmung gestartet. Aus einer Pattersonsynthese und den folgenden Differenzfouriersynthesen war zu entnehmen, daß die asymmetrische Einheit nur aus einem Molybdänatom und fünf Chloratomen, wobei eines auf der speziellen Lage 0,y,1/4 sitzt, besteht. Mit diesen 6 Atomen wurde ein Gütefaktor von 0.236 erreicht. Die Verfeinerung der Ortskoordinaten aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0.155 und mit anisotropen einen solchen von 0.118. In diesem Stadium der Berechnungen ergab eine Differenzfouriersynthese, daß $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ mit zwei nicht koordinierenden Molekülen Anilin kristallisiert. Da die Verbindung bei Raumtemperatur vermessen wurde, waren die Temperaturfaktoren für die Atome der Solvatmoleküle sehr hoch. Deshalb wurden diese Atome nur in die Strukturfaktorrechnung miteinbezogen. Mit den berechneten Wasser-

stoffpositionen ergab sich ein endgültiger R-Wert von 0.088.

Die Tabellen 8 und 9 spiegeln das Ergebnis der Strukturbestimmung wieder.

Tab. 8: Orts- und Temperaturparameter in $(H_2NPh_2)Mo_2Cl_9 \cdot 2\ H_2NPh$.
Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B [$pm^2 \cdot 10^4$]
Mo1	0.04026(9)	0.2103(1)	0.1642(2)	3.66(4)
Cl1	0.00	0.1252(3)	0.250	4.1(2)
Cl2	0.0656(3)	0.2517(3)	0.3891(6)	5.0(2)
Cl3	0.1448(3)	0.1687(3)	0.2088(6)	4.7(1)
Cl4	0.0815(3)	0.2888(3)	0.0732(7)	7.1(2)
Cl5	0.0193(3)	0.1703(3)	-0.0618(6)	5.1(2)
N1	0.3798(8)	0.3687(8)	0.491(2)	3.9(4)
N2	0.500	0.211(1)	0.250	6.3(8)
C11	0.335(1)	0.3436(9)	0.380(2)	4.1(6)
C12	0.347(1)	0.345(1)	0.246(3)	5.6(7)
C13	0.298(2)	0.323(1)	0.151(3)	8.8(9)
C14	0.246(1)	0.300(1)	0.183(3)	8.1(8)
C15	0.237(1)	0.302(1)	0.319(3)	7.8(9)
C16	0.280(1)	0.322(1)	0.420(3)	6.6(8)
C21	0.378(1)	0.4278(9)	0.489(2)	4.0(5)
C22	0.342(2)	0.456(1)	0.557(4)	10(1)
C23	0.339(2)	0.511(1)	0.556(4)	13(1)
C24	0.376(2)	0.539(1)	0.483(3)	12(1)
C25	0.414(2)	0.511(2)	0.418(5)	13(1)
C26	0.417(1)	0.458(1)	0.430(3)	7.9(9)

Tab. 8: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B [$pm^2 \cdot 10^4$]
C31	0.446(1)	0.179(1)	0.297(3)	5.2(7)
C32	0.389(1)	0.199(1)	0.257(3)	7.4(8)
C33	0.339(1)	0.170(2)	0.301(3)	10(1)
C34	0.346(1)	0.126(2)	0.368(4)	13(1)
C35	0.407(2)	0.109(1)	0.414(3)	10(1)
C36	0.462(1)	0.136(1)	0.373(2)	6.8(8)
C1	0.053(3)	0.456(2)	0.267(7)	
C2	0.075(2)	0.505(2)	0.337(5)	
C3	0.131(2)	0.527(2)	0.366(5)	
C4	0.190(4)	0.497(3)	0.326(7)	
C5	0.158(3)	0.454(2)	0.270(5)	
C6	0.122(2)	0.416(2)	0.235(5)	
N7	0.039(3)	0.423(3)	0.223(7)	

Tab. 9: Anisotrope Temperaturparameter der Atome in $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$.
Die Parameter B_{ij} beziehen sich auf den Ansatz

$$\exp[-0.25(h^2 \cdot a^{*2} \cdot B_{11} + ... + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot B_{23})].$$

Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mo1	2.75(7)	5.05(9)	3.04(7)	-0.4(1)	-0.00(6)	0.2(1)
Cl1	3.3(7)	3.8(4)	5.2(4)	0	0.5(3)	0
Cl2	4.0(3)	6.4(3)	4.3(3)	-0.7(3)	-0.1(2)	-0.7(3)
Cl3	2.5(2)	7.6(4)	3.9(3)	0.1(3)	0.8(2)	0.1(3)
Cl4	6.1(3)	8.5(4)	5.9(3)	-3.0(4)	-1.7(3)	2.8(4)
Cl5	4.4(3)	8.2(4)	2.7(2)	0.1(3)	0.4(2)	-0.4(3)
N1	3.4(8)	5(1)	2.9(8)	1.1(8)	-1.0(7)	-0.2(8)
N2	5(1)	5(1)	10(2)	0	2.(1)	0
C11	2.3(9)	5(1)	5(1)	-1.0(9)	-0.0(9)	-0(1)
C12	5(1)	6(1)	7(1)	-0(1)	2(1)	2(1)
C13	11(2)	9(2)	5(1)	0(2)	-3(1)	-2(1)

Tab. 9: Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C14	4(1)	10(2)	9(2)	-4(1)	-2(1)	-1(2)
C15	6(1)	12(2)	6(1)	-2(2)	1(1)	2(2)
C16	5(1)	8(2)	6(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C21	4(1)	4(1)	4(1)	-1.9(9)	-1.9(9)	0.7(9)
C22	13(2)	5(2)	11(2)	2(2)	4(2)	0(2)
C23	18(1)	6(2)	15(3)	8(2)	1(3)	-1(2)
C24	16(2)	10(2)	7(1)	-6(2)	10(1)	3(1)
C25	13(3)	8(2)	19(3)	-5(2)	2(2)	2(2)
C26	6(2)	7(2)	10(2)	-1(1)	-1(2)	2(2)
C31	4(1)	5(1)	6(1)	0(1)	2(1)	-0(1)
C32	7(2)	11(2)	5(1)	2(2)	2(1)	-0(2)
C33	7(1)	12(2)	14(2)	-4(2)	7(1)	-3(2)
C34	10(1)	15(3)	17(2)	-9(2)	10(1)	-7(2)
C35	15(2)	8(2)	9(2)	-6(2)	5(2)	1(2)
C36	8(2)	7(2)	4(1)	1(1)	-3(1)	1(1)

2.1.4.3. Diskussion der Struktur

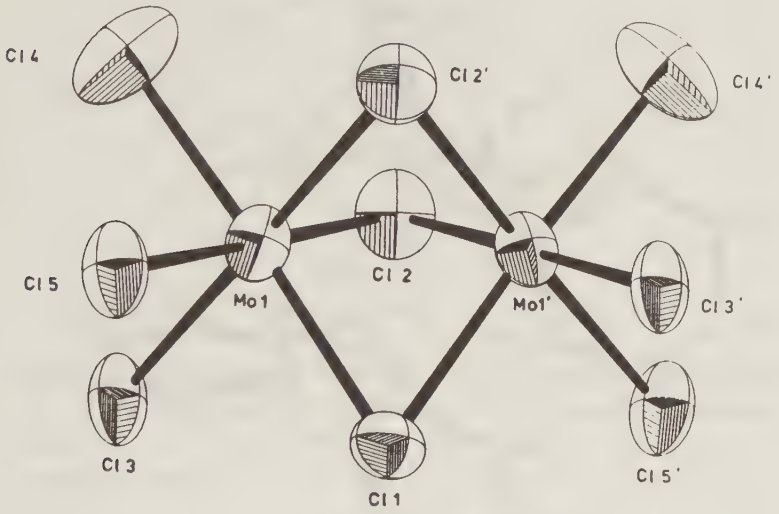
Abbildung 7 zeigt die aus zwei flächenverknüpften Oktaedern aufgebaute Struktur des Nonachlorodimolybdat-(III)-Anions. Die Molybdänatome sind über drei symmetrische Chlor-Brücken verknüpft. Die Koordination jedes Molybdänatoms wird zusätzlich durch drei endständige Cl-Atome zu einem Oktaeder ergänzt.

Durch die voluminösen Phenylgruppen sind die Bindungswinkel der N-Atome in den Diphenylammoniumkationen gegenüber dem idealen Wert im Tetraeder leicht aufgeweitet (113°, 116°), vgl. Tab. 10. Die planaren Phenylringe weichen von der Geometrie eines idealen Sechsecks nur geringfügig ab. Die mittleren C-C-Abstände betragen im C_{11} - C_{16} -Ring 139,0 pm, im C_{21} - C_{26} - Ring 133,1 pm und im C_{31} - C_{36} -Ring 136,5 pm.
Die Diphenylammoniumkationen liegen nicht paarweise vor; der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 beträgt 545,2 pm.

Bei der Beschreibung der Struktur des Chlorokomplexes $Mo_2Cl_9^{3-}$ soll die Frage im Vordergrund stehen, ob zwischen den Molybdänatomen Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen.

Von den in der Literatur bekannten Beispielen zeichnen sich $Cs_3Mo_2Cl_9$ [29], $Cs_3Mo_2Br_9$ [29] und $K_3W_2Cl_9$ [24] durch Metall-Metall-Wechselwirkungen aus.

Abb. 7: Struktur des Chlorokomplexes $Mo_2Cl_9^{3-}$.



COTTON und UCKO [35] führen vier geometrische Kriterien zur Entscheidung, ob Metall-Metallwechselwirkungen vorliegen, an:

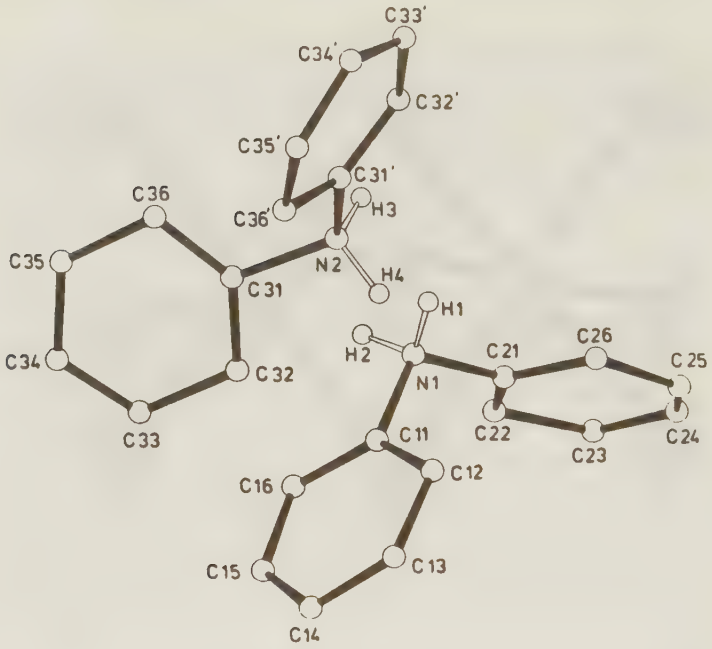
a) Die Größe des Metall-Metall Abstands

b) Der Winkel α (Hal-Me-Hal)

c) Der Winkel β (Me-Hal-Me)

d) Das Verhältnis von d'/d", wobei d' den

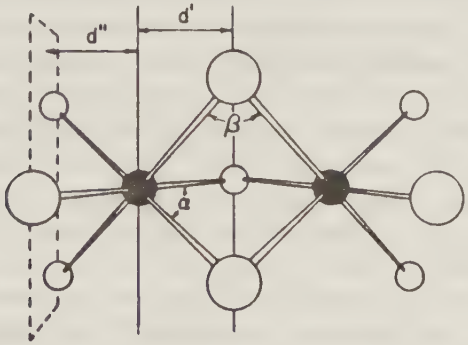
Abb. 8: Struktur der Diphenylammoniumkationen.



Abstand zwischen dem Metallatom und der Ebene der verbrückenden Liganden und d" den Abstand zwischen dem Metallatom und der Ebene der endständigen Liganden angibt.

Zur Verdeutlichung dieser Kriterien dient Abbildung 9.

Abb. 9: Skizze der Parameter d', d", α, β.



Tab. 10: Ausgewählte Abstände und Winkel in $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände in pm

Mo1 - Cl1	248,6(2)	N1 - C11	150,0(8)
Mo1 - Cl2	248,0(2)	N1 - C21	146,9(8)
Mo1 - Cl3	244,0(2)	N2 - C31	154,2(9)
Mo1 - Cl4	238,4(2)		
Mo1 - Cl5	247,0(2)		

Winkel in Grad

Cl1 - Mo1 - Cl2	93,99(5)	Cl3 - Mo1 - Cl5	91,81(7)
Cl1 - Mo1 - Cl3	86,14(6)	Cl4 - Mo1 - Cl5	89,73(7)
Cl1 - Mo1 - Cl4	176,79(8)		
Cl1 - Mo1 - Cl5	87,72(6)	C11 - N1 - C21	113,0(5)
Cl2 - Mo1 - Cl3	86,62(6)	C31 - N2 - C31'	116,3(9)
Cl2 - Mo1 - Cl4	88,50(7)		
Cl2 - Mo1 - Cl5	177,59(7)		
Cl3 - Mo1 - Cl4	91,99(7)		

Der Mo-Mo Abstand im $Mo_2Cl_9^{3-}$-Ion ist mit 262,8 pm kürzer als der Mo-Mo Abstand in elementarem Molybdän (272,5 pm). Diese Tatsache kann als erster Hinweis auf Metall-Metall-Wechselwirkungen gewertet werden.

Eine ideal oktaedrische Struktur von $Mo_2Cl_9^{3-}$ weist einen Winkel α von 90° und einen Winkel β von 70,5° auf. Beim Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung wird β kleiner. Die Winkel an den symmetrieunabhängigen Atomen Cl1 und Cl2 betragen 63,8° und 64,1°. Hier sind die Winkel offensichtlich nicht so stark verkleinert wie im Falle des $K_3W_2Cl_9$ (β = 58,0°). Bei fehlender Metall-Metall-Bindung stoßen sich die Metallatome ab und der Winkel β wird größer als 70,5°. Im $(NH_4)_3V_2Cl_9$ [34] beträgt der Winkel β 81,3°.

Ist das Verhältnis d'/d" kleiner eins, so bedeutet das für $Mo_2Cl_9^{3-}$, daß die Molybdänatome aus der Mitte des Oktaeders auf die Ebene der verbrückenden Chloratome zugerückt sind. Aus dem Abstand der Ebene der verbrückenden Chloratome (Cl1, Cl2, Cl2') zum Mo1-Atom von 131,4 pm und dem Abstand zu den endständigen Chloratomen (Cl3, Cl4, Cl5) von 137,4 pm ergibt sich ein d'/d"-Verhältnis von 0,95. Im $K_3W_2Cl_9$ [24] sind die Gegensätze noch ausgeprägter, das Verhältnis d'/d" ist mit 0,89 noch kleiner, d.h. die Wolframatome ziehen sich stärker an.

Aufgrund der Tatsache, daß die Molybdänatome auf die Ebene der verbrückenden Chloratome zugerückt sind, wird auch deutlich, weshalb im $Mo_2Cl_9^{3-}$ unterschiedliche Mo-Cl-Abstände existieren. Die Abstände von Mo1 zu den verbrückenden Chloratomen (248,3 pm) sind im Mittel um 5 pm länger als diejenigen zu den endständigen Chloratomen (243,1 pm).

Ein kurzer Metall-Metall-Abstand in den Komplexen $A_3M_2X_9$, der kleiner ist als derjenige in den Metallen selbst, ist zwar kein hinreichendes Kriterium für Metall-Metall-Wechselwirkungen, aber die Summe der erwähnten Faktoren weisen $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ als eine Verbindung aus, in der eine ausgeprägte Kopplung der freien d-Elektronen der Mo-Atome vorliegt.

Tab. 11: Wichtige Abstände in strukturell untersuchten $M_2X_9^{3-}$-Verbindungen.

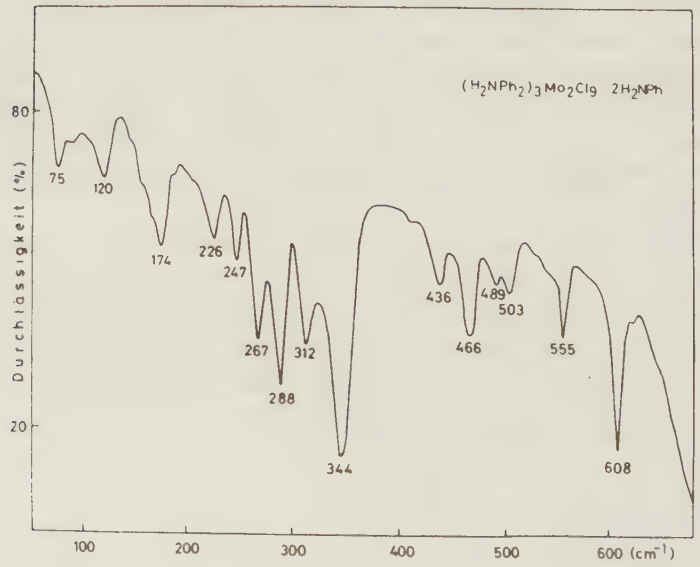
d' = Abstand vom Zentralatom zur Ebene der verbrückenden Halogenatome
d" = Abstand vom Zentralatom zur Ebene der endständigen Halogenatome.

Komplex	Abstand M-M [pm]	d'[pm]	d"[pm]	d'/d"	Lit.
$Cs_3Mo_2Br_9$	282	141	146	0,96	[29]
$Cs_3Mo_2Cl_9$	266	133	136	0,97	[29]
$K_3W_2Cl_9$	241	121	135	0,89	[24]
$(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$	262	131	137	0,95	[d.A.]

2.1.4.4. Diskussion des FIR-Spektrums

Das FIR-Spektrum von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ (Abb. 10) ist sehr bandenreich. Es laßt sich aber anhand des Ergebnisses der Kristallstrukturanalyse einfach interpretieren. Obwohl die terminalen Chloratome in ihren Abständen zum Mo-Atom von 238,4 pm bis 247,0 pm variieren, gehört das Anion $Mo_2Cl_9^{3-}$ näherungsweise der Punktgruppe D_{3h} an. Aufgrund gruppentheoretischer Betrachtungen erhält man für die Valenzschwingungen der terminalen und der verbrückenden Mo-Cl-Bindungen jeweils zwei Schwingungen der Rassen A_2'' und E'. Darüberhinaus werden vier Deformationsschwingungen erwartet, die sich jedoch im vorliegenden Fall nicht eindeutig zuordnen lassen.

Abb. 10: FIR-Spektrum von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$.



In Analogie zu bekannten $Mo_2Cl_9^{3-}$-Komplexen (Tab. 12) werden die Banden bei 344 cm^{-1} und 312 cm^{-1} den Schwingungen der terminalen Mo-Cl-Gruppen in den Rassen $A_2"$ und E' und die Absorptionen bei 288 cm^{-1} und 267 cm^{-1} denjenigen der Mo-Cl-Brückenbindungen in den Rassen $A_2"$ und E' zugeordnet.

Diese Interpretation steht in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur (Kap. 2.1.4.2.), die beweist, daß die Abstände der Molybdän-Chlor-Brücken durchschnittlich 5 pm länger sind; somit müssen diese Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen auftreten.

Tab. 12: FIR-Daten von zweikernigen $Mo_2Cl_9^{3-}$-Komplexen.

ν = Valenzschwingung,
t = terminal, br = verbrückend,
st = stark, m = mittel, s = schwach.

Komplex	Lit.	$\nu(Mo\text{-}Cl_t)$ $A_2"$	$\nu(Mo\text{-}Cl_t)$ E'	$\nu(Mo\text{-}Cl_{br})$ $A_2"$	$\nu(Mo\text{-}Cl_{br})$ E'
$(NH_4)_3Mo_2Cl_9$	[28]	338st	320st	283s	238m
$(Me_4N)_3Mo_2Cl_9$	[28]	325st	308st	273s	250s
$(Et_3NH)_3Mo_2Cl_9$	[28]	328st	294st	267m	250m
$Cs_3Mo_2Cl_9$	[28]	333st	318st	277m	238m
$(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$	[d.A.]	344st	312m	288st	267m

2.2. Polymere Metallkomplexe mit Brückenliganden

2.2.1. Polymere Pyrazolatokomplexe

Dreifach überbrückte polymere Pyrazolatokomplexe der VI. Nebengruppe sind bisher unbekannt.

Polymere Komplexe des aromatischen Pyrazolations, das sehr leicht durch den Verlust eines Protons aus Pyrazol entsteht, sind seit den Arbeiten von BUCHNER [36] im Jahre 1889 bekannt, in denen ein unlösliches Ag(pyz) beschrieben wird, das vermutlich aufgrund der Brückenfunktion des Pyrazolations eine polymere Struktur besitzt.

Erst im Jahre 1968 wird das dreifach überbrückte $[Fe(pyz)_3]_\infty$ von SEEL [37]beschrieben, ohne daß jedoch die Struktur bestimmt wurde.

Zweifach überbrückte polymere Übergangsmetallpyrazolato-komplexe sind bereits vom Kupfer [38], Nickel [39], Platin [40], Paladium [41] und Kobalt [42] erhalten worden. Für die d^8-Systeme Ni^{2+}, Pt^{2+} und Pd^{2+} erwartet man eine quadratisch planare Umgebung. Im $[Co(pyz)_2]_\infty$ soll eine tetraedrische Koordination vorliegen.

2.2.2. Tris-(μ_2-pyrazolato)-molybdän(III), $[Mo(pyz)_3]_\infty$

2.2.2.1. Darstellung und Eigenschaften

$[Mo(pyz)_3]_\infty$ kann auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden (Gl. 8-10).

$$Mo(acac)_3 + 3\ Hpyz \longrightarrow [Mo(pyz)_3]_\infty + 3\ Hacac \quad (8)$$

$$MoCl_3 + 3\ Kpyz \longrightarrow [Mo(pyz)_3]_\infty + 3\ KCl \quad (9)$$

$$2\ Mo(CO)_6 + 6\ Lipyz + 3\ I_2 \longrightarrow 2\ [Mo(pyz)_3]_\infty + 6\ LiI + 12\ CO \quad (10)$$

In siedendem Toluol erhält man nach Gleichung (8) $[Mo(pyz)_3]_\infty$ in guten Ausbeuten. Die Reaktion verläuft quantitativ, so daß das ausgefallene schwarze $[Mo(pyz)_3]_\infty$ nur von der Reaktionslösung abfiltriert werden muß.

Bei der Darstellung nach Gleichung (9) ist $[Mo(pyz)_3]_\infty$ immer noch mit Spuren von unumgesetztem, schwerlöslichem $MoCl_3$ verunreinigt, obwohl ein Überschuß des Liganden und Variationen der Reaktionstemperatur angewandt wurden. Verunreinigungsprobleme treten auch bei der Darstellung nach Gleichung (10) auf: Elementaranalysen weisen 4 - 5% Iodgehalt auf, der von $Mo(pyz)_3I_3$ als Nebenprodukt herrühren könnte.

$[Mo(pyz)_3]_\infty$ ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Diese Tatsache deutet bereits auf einen polymeren Charakter hin. In

konzentrierten Säuren ist die Verbindung unter Zersetzung löslich. Die thermische Zersetzung beginnt oberhalb 180°C unter Abspaltung des Liganden.

2.2.2.2. Diskussion des IR-Spektrums und Strukturvorschlag

Das IR-Spektrum von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ (Abb. 11) weist im Vergleich zu den monomeren Pyrazolkomplexen in Kap. 2.1.3. auf eine höhere Symmetrie hin; es besitzt deutlich weniger Banden als die Spektren der monomeren Pyrazolkomplexe.

Am Fehlen der N-H-Valenzschwingung bei 3120 cm^{-1} erkennt man, daß es sich nicht um ein oligomeres Produkt mit endständig gebundenem Pyrazol, sondern um einen polymeren Pyrazolatokomplex handelt.

Das Spektrum ist weitgehend identisch mit dem des zweifach überbrückten polymeren $[Pt(pyz)_2]_\infty$ [40]. Eine eindeutige Bandenzuordnung von Pyrazol- und Pyrazolatokomplexen ist bisher nicht bekannt; lediglich die Bande bei 622 cm^{-1} wird der out of plane Schwingung zugeordnet. Sie ist im Vergleich zum freien Pyrazol um 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Kap. 2.1.3.).

Im FIR-Bereich findet man nur eine Molybdän-Stickstoff-Valenzschwingung bei 338 cm^{-1}. Dieser Sachverhalt spricht für eine lokale O_h-Symmetrie am Zentralatom. Die Lage von ν(Mo-N) bei relativ hohen Wellenzahlen beweist eine starke d_π-p_π-Rückbindung vom Zentralatom zum Liganden (Abb. 12).

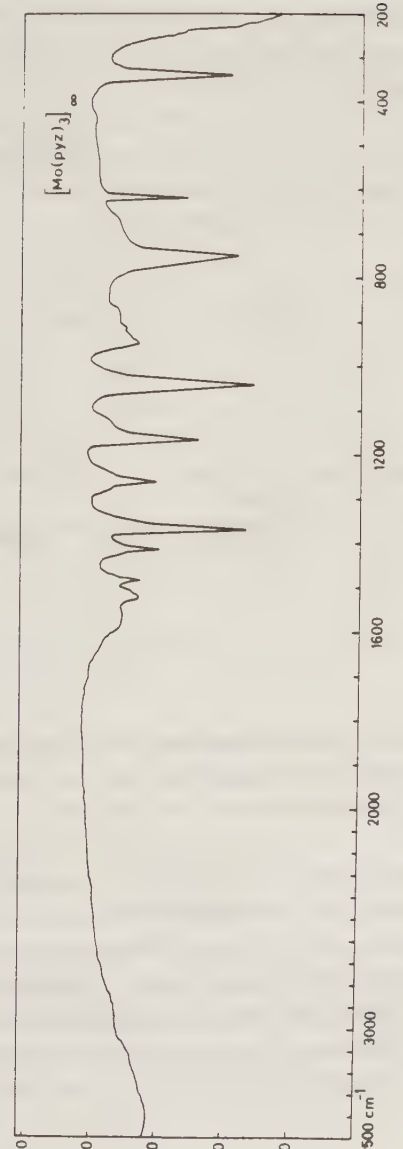
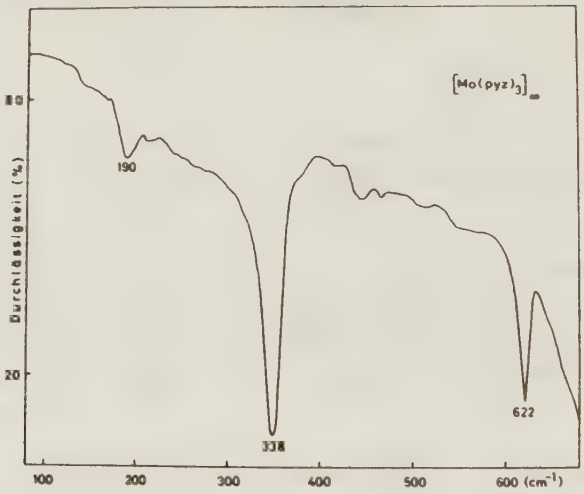


Abb. 11: IR-Spektrum von $[Mo(pyz)_3]_\infty$.

Abb. 12: FIR-Spektrum von $[Mo(pyz)_3]_\infty$.

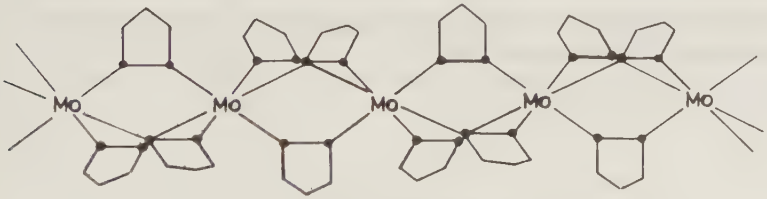


Die chemischen Eigenschaften und die spektroskopischen Daten lassen ein Strukturmodell, wie in Abbildung 13 zu sehen ist, wahrscheinlich erscheinen.

In der polymeren Kette sind demnach je zwei Mo-Atome symmetrisch über drei Pyrazolatobrücken miteinander verbunden. Diese symmetrischen Brücken bedingen gleich lange Mo-N Abstände, folglich auch äquidistante Mo-Mo Abstände, und erzeugen somit die O_h-Symmetrie des Zentralatoms. Unsymmetrische Brücken würden zu einer Verzerrung der Oktaederkoordination und damit zu einer

Paarbildung der Metallatome - analog dem $MoBr_3$ - führen. Die ursprüngliche O_h-Symmetrie mit zwei IR-aktiven Schwingungen, eine Valenz- und eine Deformationsschwingung der Rasse T_{1u}, würde durch die Stauchung des Oktaeders nach D_{3d} bzw. C_{3v} erniedrigt. Im FIR-Spektrum sollte dann eine Aufspaltung der Mo-N-Valenzschwingung der Rasse T_{1u} in zwei Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u erfolgen, die jedoch nicht beobachtet wird.

Abb. 13: Vermutliche Struktur von $[Mo(pyz)_3]_\infty$.



2.2.2.3. Leitfähigkeitsuntersuchungen

Das polymere $[Mo(pyz)_3]_\infty$ ist ein Beispiel für einen eindimensionalen Leiter, wie er in Kap. 1.3. konzipiert wurde. Es besitzt eine Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-8}$ S/cm. Bei partieller Oxidation, vorzugsweise mit Iod, erhöht

sich die Leitfähigkeit um den Faktor 10^4. Sie ist damit mit der des Siliziums (10^{-4} S/cm) direkt vergleichbar. Der experimentell gefundene Wert liegt somit im Bereich von Halbleitern (Abb. 1) und läßt sich durch nichtmetallische Leitungsmechanismen, wie in Kap.1.3. beschrieben, erklären. Nach diesem Mechanismus „tunneln" Elektronen vom vollen Valenzband ins leere Leitungsband ähnlicher Energie (Abb. 3) und sorgen dort ebenso wie die entstandenen Löcher im Valenzband für den Ladungstransport. Die Funktion des Dotierungsmittels dürfte darin bestehen, das Valenzband teilweise zu leeren, so daß die Anzahl der Ladungsträger erhöht wird. Aus der Anwesenheit von I_3^- im oxidierten $[Mo(pyz)_3]_\infty$ muß gefolgert werden, daß eine oxidative Dotierung stattfindet, bei der Elektronen dem Valenzband entzogen werden.

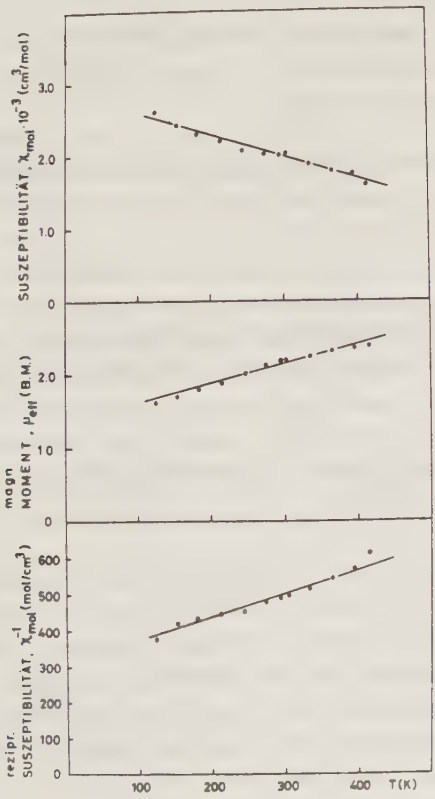
2.2.2.4. Diskussion der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitäten von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ wurden nach der Methode von GOUY ermittelt. Die Werte der magnetischen Suszeptibilität, der reziproken Suszeptibilität und der magnetischen Momente als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 14 wiedergegeben. Die Verbindung zeigt keine Feldstärkenabhängigkeit.

Im Temperaturbereich von 123 K bis 413 K steigt das magnetische Moment von 1,62 B.M. auf 2,31 B.M.. Das für ein Mo(III)-System zu erwartende magnetische Moment von 3,87 B.M. - entsprechend drei ungepaarten Elektronen - wird in keiner Phase der magnetischen

Messung erreicht. Offensichtlich sind starke Kopplungen der freien Elektronen der Molybdänatome in der polymeren Kette für die Abweichung vom theoretischen Wert verantwortlich.

Abb. 14: Suszeptibilität, magnetisches Moment und reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von $[Mo(pyz)_3]_\infty$.



Zunächst muß deshalb die Frage geklärt werden, ob eine Spin-Bahn-Kopplung Ursache für die Reduktion des magnetischen Moments sein kann: Ein d^3-System spaltet im freien Ion in einen $^4F_{3/2}$-Term auf, im Kristallfeld dagegen in einen $^4A_{2g}$-Term. Nach WEISS und WITTE [43] liefern die Grundterme A und E keine Beiträge zum magnetischen Moment. Bahnbeiträge sind auf T-Grundterme beschränkt. Somit kann im Fall von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ eine Spin-Bahn-Kopplung ausgeschlossen werden, da beim Mo^{3+} kein T-Grundterm auftritt.

Das reduzierte magnetische Moment ist daher mit einer antiferromagnetischen Kopplung der Elektronen in der Polymerkette zu begründen.

Zwei Strukturmodelle, die diesen Antiferromagnetismus erklären können, sind denkbar:

a) Die Elektronen von zwei benachbarten Molybdänatomen koppeln miteinander, analog den Verbindungen des Typs $A_3M_2X_9$, d.h. in der polymeren Kette werden die Metallatome zur Paarbildung gezwungen und es resultieren dann abwechselnd kurze und lange Metall-Metall-Abstände. Bekanntes Beispiel hierfür ist das $MoBr_3$.

b) Unter der Voraussetzung von äquidistanten Metall-Metall-Abständen ist ein Metall-Ligand-Metall-Austausch denkbar, d.h. die Kopplung der ungepaarten Elektronen erfolgt entlang der eindimensionalen Kette über die Elektronen des Liganden. Somit stehen quasi alle Atome der Kette miteinander in Wechsel-

wirkung. Diese Wechselwirkung bezeichnet ANDERSON [44] als Superaustausch, der in Übergangsmetallkomplexen stattfindet, in denen die Metallionen durch diamagnetische Gruppen getrennt werden und in denen bei normalen Temperaturen geringe Leitfähigkeit herrscht.

Im polymeren $[Mo(pyz)_3]_\infty$ läßt sich unter der Annahme eines Mo-N-Abstandes von 200 pm ein Mo-Mo-Abstand von ca. 420 pm errechnen. Dieser sehr lange Abstand schließt Metall-Metall-Wechselwirkungen aus. Auch die Ergebnisse aus Kap. 2.2.2.2. sprechen für eine homogene Kettenstruktur des $[Mo(pyz)_3]_\infty$.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß das Strukturmodell b) mit äquidistanten Metall-Metall-Abständen im Einklang mit den Ergebnissen der magnetischen und spektroskopischen Untersuchungen ist.

Tab. 13: Magnetische Momente von dreifach-überbrückten Verbindungen mit Kettenstruktur.

Komplex	magn. Moment bei R.T. [B.M.]	theoret. Wert	Lit.
$MoBr_3$	1,20	3,87	[45]
$[Mo(SPh)_3]_\infty$	1,02	3,87	[46]
$[Mo(pyz)_3]_\infty$	2,05	3,87	[d.A.]

2.3. Eindimensional gestapelte Metallkomplexe ohne Brückenliganden

2.3.1. Vorbemerkungen

Zur Modifizierung der in Kap. 1.3. beschriebenen Idee, nach der Leitfähigkeit über Metall-Ligand-Metall-Wechselwirkungen erzeugt wird, soll im folgenden untersucht werden, ob in eindimensional gestapelten Molekülen mit ausgedehnten π-Systemen Leitfähigkeit entlang der Stapelachse erfolgt, ohne daß diese Makrocyklen über Liganden direkt verknüpft sind. Als Makrocyklus ist das Phthalocyaninmolekül geeignet, in das verschiedene Metalle eingebaut werden können. Wenn die Leitfähigkeit über die π-System der gestapelten Phthalocyanine erfolgt, so sollten verringerte Abstände zwischen benachbarten Phthalocyaninringen den Elektronentransfer infolge besserer Orbitalüberlappung begünstigen.

Außerdem sollte untersucht werden, wie sich Dotierungsversuche auf die Leitfähigkeitswerte derartiger Verbindungen auswirken.

2.3.2. Phthalocyaninatokomplexe von Metallen der VI.-Nebengruppe

Phthalocyaninatokomplexe des Chroms sind in der Literatur vielfach bekannt und können dem Übersichtsartikel von A.B.P. LEVER [47] entnommen werden. Demzufolge

gibt es nicht nur monosubstituierte Phthalocyaninato-komplexe, wie z.B. das Acetato-phthalocyaninato-chrom-(III), sondern auch disubstituierte Komplexe, wie z.B. Dichlorophthalocyaninato-chrom(IV) oder aber Kalium-hydroxocyanophthalocyaninato-chrom(III). Phthalo-cyaninato-chrom(II) entsteht im Gemisch mit Acetato-phthalocyaninato-chrom(III) bei der Umsetzung von Chromacetat mit Phthalodinitril bei 270°C.

Phthalocyaninatokomplexe des Molybdäns sind ebenfalls bereits mehrfach beschrieben worden. BUSLAEV et al. [48] berichten über die Synthese von PcMo aus $MoCl_5$ und Phthal-säuredinitril in Chinolin bei 220°C. BOAS, FIELDING und MACKAY [49] erhielten PcMo aus Phthalsäuredinitril und Molybdän. Das auch von uns erhaltene PcMoO wurde bereits von HILL und NORGETT [50] aus MoO_2Cl_2 und Phthalsäure-dinitril dargestellt. Dioxophthalocyaninatomolybdän(VI), $PcMoO_2$, soll nach SHELDON [51] aus Dioxobis(acetyl-acetonat)-molybdän(VI) und Phthalocyanin entstehen.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß bei den bisher be-schriebenen Synthesen für PcMo vermutlich kein reines Produkt erhalten wurde. In dem von BUSLAEV et al. [48] angegebenen IR-Spektrum des PcMo tritt bei 965 cm^{-1} die Mo-O-Valenzschwingung des PcMoO als starke Absorp-tion auf. Der gleiche Sachverhalt ergibt sich für eine Arbeit von SHURVELL und PINZUTI [52], in der das IR-Spektrum von PcMo diskutiert wurde und ν(Mo=O) eben-falls als starke Absorption bei 957 cm^{-1} vorhanden ist.

Versuche zur Darstellung von Phthalocyaninato-wolfram(II), PcW, im Jahre 1938 schlugen fehl [53].Noch im Jahre 1965 galten Phthalocyaninatokomplexe des Wolframs als unbekannt

[47]. Erst im Jahre 1973 wird ein Dihydroxopikrinato-phthalocyaninato-wolfram (VI) von BORODKIN [54] patentiert, das aus Tetrachlorophthalocyaninato-wolfram und dem Natriumsalz der Pikrinsäure in siedendem Benzol darstellbar sein soll. Tetrachlorophthalocyaninato-wolfram soll auch das Ausgangsprodukt für die Darstellung eines polymeren PcW [55] sein. Dabei wird dieses Ausgangsprodukt in der Gegenwart von Zn im Vakuum bei 440°-450°C umgesetzt.

2.3.3. Kristallaufbau von metallhaltigen Phthalocyaninen

Abgesehen von der Variation des Zentralatoms besitzen die unsubstituierten metallhaltigen Phthalocyanine alle die gleiche Molekülstruktur. Das Molekül ist fast eben und bildet eine quadratische Scheibe mit einem Durchmesser von ca. 1300 pm. Je nachdem wie die planaren Moleküle seitlich versetzt übereinandergestapelt sind, unterscheidet man im allgemeinen 2 Modifikationen: eine α- und eine β-Modifikation [56].

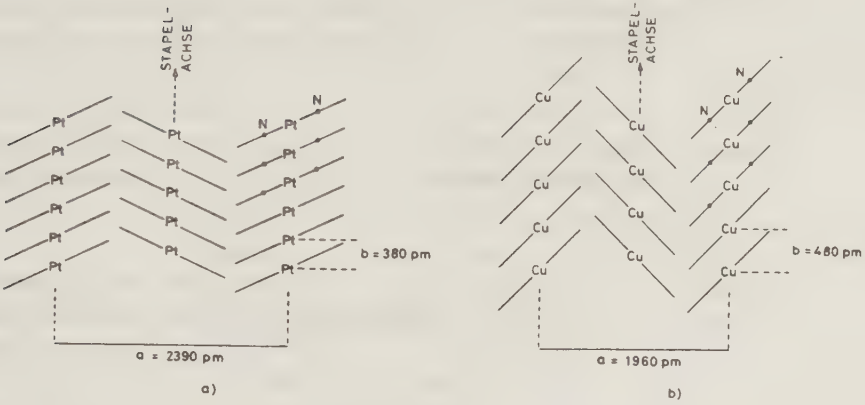
Abbildung 15 zeigt die Stapelanordnung der α-Modifikation von Phthalocyaninato-platin(II) [57] und der β-Modifikation von Phthalocyaninato-kupfer(II) [58].

In der α-Modifikation ist jedes Molekül gegen das darunter- oder darüberliegende so verschoben, daß die Atome des einen möglichst auf die Lücken des anderen zu liegen kommen. Die α-Modifikation stellt also die dichteste Packungsmöglichkeit dar (Abb. 15 u. 16).

Abb. 15: Stapelung der α- und β-Modifikation von Phthalocyaninatometall(II)-Komplexen.

a) α-Modifikation des PcPt.

b) β-Modifikation des PcCu.



Die thermodynamisch stabilere β-Modifikation zeichnet sich durch eine oktaedrische Koordination des Zentralatoms aus. Die ursprünglich quadratisch planare Umgebung jedes Zentralatoms wird durch je ein N-Atom einer darunter- und darüberliegenden Azomethinbrücke zur Oktaederkoordination vervollständigt (Abb.15 u. 16). Der Winkel zwischen der Molekülebene und der Senkrechten zur Stapelachse beträgt in der α-Modifikation 26,5° und in der β-Modifikation 44,2°.

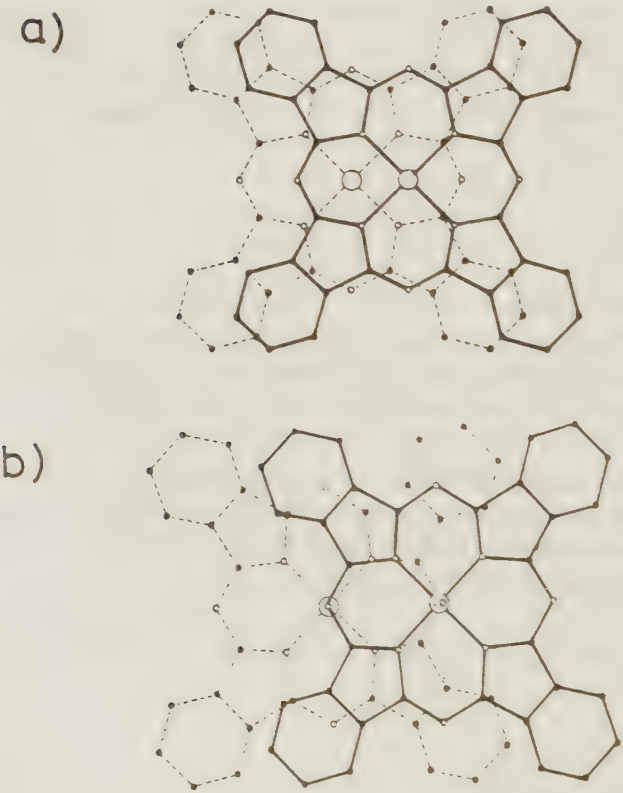
Die stabilere β-Modifikation erhält man im allgemeinen

durch Sublimation bei 450°-600°C und 0,1 Torr. Die α-Modifikation dagegen kann durch Lösen in konzentrierter H_2SO_4 und Ausfällen durch Eingießen in H_2O erhalten werden.

Abb. 16: Blick längs der Stapelachse der α- und β-Modifikation von Phthalocyaninatometall(II)-Komplexen.

a) α-Modifikation.

b) β-Modifikation.



2.3.4. Oxo-phthalocyaninato-molybdän(IV)

2.3.4.1. Synthese und Eigenschaften

PcMoO entsteht in Form violetter Kristalle aus $Mo(CO)_6$ und Phthalsäuredinitril. Die Reaktion wird mit Toluol als Lösungsmittel in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle bei 180°C durchgeführt.

$Mo(CO)_6$ wird dabei quantitativ in PcMoO überführt. Molybdän(II)phthalocyanin konnte nicht nachgewiesen werden. Die Herkunft des Sauerstoffs im PcMoO ist noch nicht geklärt. Möglicherweise wirkt CO als Sauerstoffüberträger.

PcMoO ist an Luft stabil und sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Im Hochvakuum sublimiert es bei 550°C.

PcMoO wurde bereits von HILL und NORGETT [50] aus MoO_2Cl_2 und Phthalsäuredinitril erhalten und charakterisiert. Danach ist PcMoO diamagnetisch. Die Autoren berichten auch über das IR- und Massenspektrum. Sie ordnen eine mittelstarke Absorption bei 972 cm^{-1} ν(Mo=O) zu. Wir finden ν(Mo=O) nahezu lagegleich bei 965 cm^{-1} als starke Absorption. Die Zuordnung wird durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von PcMo bestätigt. Es ergibt weitgehende Übereinstimmung, jedoch fehlt ν(Mo=O).

2.3.4.2. Kristalldaten und Strukturbestimmung

PcMoO bildet violette Kristallplättchen, von denen eines mit den Abmessungen 0,50 x 0,25 x 0,10 mm für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet wurde. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (s.Tab. 14) erfolgte auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 [59] anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel. PcMoO kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Es ist mit der monoklinen Modifikation von PcTiO [60] isotyp. Die Messung der Reflexintensitäten wurde mit MoKα-Strahlung im Beugungswinkelbereich von Θ=3° bis 26° mit ω/ϑscan durchgeführt. Nach der Mittelung verblieben 1409 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und durch Fouriersynthesen vervollständigt [59]. Bei Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren für alle Atome ergab die Verfeinerungsrechnung einen Gütefaktor von R = 0,084. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte den R-Wert auf 0,062. Schließlich wurden die berechneten Lagen der H-Atome mit in die Strukturfaktorrechnung einbezogen und der endgültige R-Wert von 0,058 erreicht. In den Tabellen 15 und 16 sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben.

Tab. 14: Kristalldaten von PcMoO.

Formel:	$C_{32}H_{16}N_8MoO$
Molmasse:	623,95
Raumgruppe:	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:	a = 1344,1 ± 0,3 pm
bei R.T.	b = 1329,2 ± 0,2 pm
	c = 1404,1 ± 0,3 pm
	β = 103,80 ± 0,1°
Formeleinheiten:	Z = 4
Dichte:	ρ_x = 1,834 g/cm^3

Tab. 15: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($10^{-4}\cdot pm^2$). Standardabweichungen in Klammern.
$B_{eq} = (4/3)\,[B_{11}a^{*2} + ... + B_{12}a^*b^*\cos\gamma^* + ...]$

Atom	x	y	z	B_{eq}
Mo	0.2629(1)	0.4856(1)	0.3048(1)	2.2
O	0.2381(9)	0.493(1)	0.1828(9)	3.7
N1	0.336(1)	0.350(1)	0.349(1)	2.5
N2	0.139(1)	0.4170(9)	0.341(1)	2.5
N3	0.212(1)	0.617(1)	0.362(1)	2.7
N4	0.408(1)	0.547(1)	0.370(1)	2.9
N5	0.188(1)	0.241(1)	0.339(1)	2.9
N6	0.034(1)	0.564(1)	0.357(1)	3.0
N7	0.359(1)	0.722(1)	0.386(1)	2.3
N8	0.518(1)	0.399(1)	0.377(1)	2.4
C1	0.442(1)	0.331(1)	0.363(1)	2.9
C2	0.457(1)	0.222(1)	0.363(1)	3.0
C3	0.547(1)	0.162(2)	0.376(2)	4.0

Tab. 15: Fortsetzung

Atom	x	y	z	B_{eq}
C4	0.534(1)	0.061(1)	0.368(1)	3.7
C5	0.435(1)	0.017(2)	0.352(1)	4.0
C6	0.346(1)	0.076(1)	0.340(1)	2.8
C7	0.359(1)	0.179(1)	0.346(1)	2.9
C8	0.284(1)	0.258(1)	0.344(1)	2.7
C9	0.124(1)	0.313(2)	0.343(1)	2.9
C10	0.017(1)	0.300(1)	0.352(1)	2.3
C11	-0.041(1)	0.209(1)	0.356(1)	2.9
C12	-0.143(1)	0.222(1)	0.359(1)	2.8
C13	-0.186(1)	0.318(1)	0.359(1)	3.2
C14	-0.131(1)	0.404(2)	0.356(2)	3.8
C15	-0.026(1)	0.392(1)	0.354(1)	3.0
C16	0.053(1)	0.465(1)	0.351(1)	2.7
C17	0.108(1)	0.634(1)	0.365(1)	2.3
C18	0.096(1)	0.735(1)	0.386(1)	2.3
C19	0.005(1)	0.792(1)	0.388(1)	2.3
C20	0.024(1)	0.897(1)	0.406(1)	3.2
C21	0.121(1)	0.941(1)	0.426(1)	3.3
C22	0.206(1)	0.884(1)	0.421(1)	2.5
C23	0.192(1)	0.784(2)	0.397(1)	3.4
C24	0.261(1)	0.704(1)	0.385(1)	3.0
C25	0.425(1)	0.650(1)	0.381(1)	2.7
C26	0.534(1)	0.667(1)	0.395(1)	2.1
C27	0.591(1)	0.757(2)	0.407(1)	3.0
C28	0.699(1)	0.743(2)	0.419(1)	3.6
C29	0.743(1)	0.646(2)	0.426(1)	3.6
C30	0.689(1)	0.560(2)	0.415(2)	3.5
C31	0.583(1)	0.573(1)	0.402(1)	3.0
C32	0.500(1)	0.495(2)	0.381(1)	3.0

Tab. 16: Anisotrope Temperaturparameter der Atome in PcMoO.
Die Parameter B_{ij} beziehen sich auf den Ansatz

$$\exp[-0.25(h^2 \cdot a^{*2} \cdot B_{11} + ... + 2k \cdot l \cdot b^* \cdot c^* \cdot B_{23})].$$

Standardabweichungen in Klammern.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mo1	1.60(4)	1.74(4)	3.31(5)	0.26(7)	0.68(4)	0.12(8)
O	2.8(4)	4.1(6)	4.2(6)	0.1(7)	1.0(4)	0.1(7)
N1	2.4(6)	1.2(5)	3.8(7)	0.6(5)	0.2(5)	0.8(5)
N2	1.8(6)	0.9(5)	4.7(8)	-0.3(5)	0.4(6)	0.3(6)
N3	3.0(7)	1.6(6)	2.7(7)	0.5(5)	-0.4(6)	0.5(6)
N4	2.5(6)	3.0(7)	3.7(7)	-0.4(5)	1.6(5)	0.6(6)
N5	2.2(6)	2.5(6)	3.8(8)	0.2(5)	0.3(6)	-0.2(6)
N6	1.1(5)	3.2(7)	4.6(8)	-0.7(5)	0.7(5)	0.3(6)
N7	2.2(5)	2.2(6)	2.8(6)	-0.2(5)	1.1(5)	0.5(5)
N8	2.3(6)	1.5(5)	3.6(7)	1.1(5)	1.4(5)	0.1(5)
C1	3.2(8)	2.7(8)	2.8(8)	-0.2(7)	0.8(7)	-0.1(7)
C2	3.6(8)	1.7(7)	4.1(9)	0.0(7)	1.7(7)	0.1(7)
C3	2.8(8)	5(1)	4(1)	2.1(7)	0.9(7)	0.3(9)
C4	4.4(9)	2.7(8)	4(1)	1.3(7)	2.2(7)	0.8(8)

Tab. 16: Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C5	5.3(9)	2.3(7)	4.5(9)	2.3(8)	1.3(7)	0.6(8)
C6	3.9(8)	2.1(7)	2.5(8)	0.5(7)	1.2(6)	0.6(6)
C7	2.5(7)	2.6(8)	4.5(9)	0.9(6)	2.3(6)	0.7(7)
C8	1.5(6)	3.3(8)	2.9(8)	0.2(6)	-0.3(6)	1.4(7)
C9	2.3(7)	6(1)	0.9(7)	0.3(8)	1.0(5)	-0.6(7)
C10	1.2(6)	3.2(8)	2.7(8)	-0.1(6)	0.8(5)	-0.4(7)
C11	1.6(6)	3.2(8)	3.7(9)	-0.9(6)	0.3(6)	0.5(8)
C12	3.6(7)	3.6(8)	1.7(7)	-0.9(7)	1.7(6)	-1.0(7)
C13	2.1(7)	3.4(8)	4.7(9)	-1.5(7)	1.8(6)	-1.4(8)
C14	3.2(8)	3.8(9)	4(1)	-0.4(8)	1.3(7)	0.3(8)
C15	1.7(6)	3.2(8)	4.3(9)	-0.5(6)	1.3(6)	0.2(8)
C16	2.0(6)	3.0(8)	3.3(8)	-1.1(6)	1.2(6)	0.3(7)
C17	1.5(6)	3.7(8)	2.3(7)	-0.1(6)	1.8(5)	-0.1(7)
C18	3.3(7)	2.8(7)	1.3(7)	0.4(7)	1.7(5)	0.3(6)
C19	3.1(7)	1.9(6)	1.7(7)	1.2(6)	0.2(6)	-0.4(6)
C20	3.9(8)	2.4(7)	4.0(9)	1.9(7)	2.2(6)	1.0(7)
C21	3.1(8)	3.9(9)	2.9(9)	1.7(7)	1.0(7)	1.2(7)
C22	3.6(8)	1.8(7)	2.0(8)	0.4(7)	0.6(6)	-0.3(7)

Tab. 16: Fortsetzung

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C23	2.8(8)	3.4(9)	4(1)	0.9(8)	-0.4(7)	-0.1(8)
C24	2.6(7)	1.3(7)	5(1)	-0.3(6)	1.4(7)	-1.1(7)
C25	2.4(7)	2.3(7)	3.3(9)	-0.4(7)	0.7(6)	-0.1(7)
C26	1.5(6)	1.4(6)	2.6(8)	0.9(5)	-1.3(6)	-1.3(6)
C27	2.2(7)	5(1)	1.6(8)	-0.8(6)	0.4(8)	0.3(8)
C28	3.8(8)	4.2(9)	2.8(9)	-2.2(8)	0.6(7)	-0.0(8)
C29	3.2(8)	4.5(9)	3.0(9)	-1.7(8)	0.7(7)	-0.1(8)
C30	2.3(7)	5(1)	3.9(9)	-0.2(7)	1.3(6)	-1.0(8)
C31	1.1(6)	4.2(9)	3.6(9)	-1.9(6)	0.5(6)	-0.1(8)
C32	1.3(5)	5(1)	3.3(7)	0.5(8)	1.0(5)	0.2(9)

2.3.4.3. Diskussion der Struktur

Die Struktur ist aus monomeren PcMoO-Molekülen aufgebaut, in denen die für Mo(IV)-Atome seltene quadratisch-pyramidale Koordination verwirklicht ist (Abb.17). Das Molybdänatom befindet sich 69 pm oberhalb der Ebene, die von den Atomen N1, N2, N3 und N4 des Phthalocyaninatoliganden aufgespannt wird und bildet einen kurzen Abstand von 166,8 pm zum O-Atom. Der Mo-O-Abstand beweist eine starke π-Bindung mit einem Bindungsgrad über zwei. Es muß angenommen werden, daß an der π-Überlappung die Orbitale d_{xz} und d_{yz} des Mo-Atoms in gleicher Weise beteiligt sind. Die Abstände zu den N-Atomen liegen im Bereich von 206,8 bis 211,2 pm (Tab. 17) und entsprechen kovalenten Einfachbindungen.

Der innere sechzehngliedrige C-N-Ring des Phthalocyaninatoliganden ist nahezu eben. Die größte Abweichung von der Ringebene weisen die Atome N1 und N4 mit jeweils 10 pm auf. Insgesamt ist das Phthalocyaningerüst nicht völlig planar, da die C_6-Ringe zwischen 6° und 8° nach oben und unten abgewinkelt sind, so daß sich beispielsweise zwischen den Ringen C und D ein Winkel von 13° ergibt.

Wie im PcTiO [60] und PcVO [61] sowie in anderen Phthalocyaninatometallkomplexen sind die C-N-Abstände im inneren C-N-Sechzehnring unterschiedlich lang, da die durchgehende Konjugation in den Pyrollringen gestört ist. Hier sind die C-N-Abstände mit 139 pm deutlich länger als in den Azomethin-Brücken (132 pm, Tab. 17). Im Einklang damit sind auch die C-C-Abstände im Pyrollring mit 145 pm relativ groß (s. Tab. 17).

Innerhalb eines Phthalocyaninstapels sind die Sauerstoff-

atome alternierend nach oben und unten orientiert (Abb. 18). Es ergeben sich somit zwischen den einzelnen Phthalocyaninscheiben Schichtabstände von ca. 335 pm.

Tab. 17: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in PcMoO. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Mo - O	166,8(6)	N6 - C16	134(1)
Mo - N1	207,5(6)	N6 - C17	134(1)
Mo - N2	206,8(6)	N7 - C24	134(1)
Mo - N3	210,8(6)	N7 - C25	132(1)
Mo - N4	211,2(7)	N8 - C1	134(1)
		N8 - C32	130(1)
N1 - C1	142(1)		
N1 - C8	139(1)	C1 - C2	146(1)
N2 - C9	140(1)	C7 - C8	145(1)
N2 - C16	136(1)	C9 - C10	149(1)
N3 - C17	143(1)	C15 - C16	144(1)
N3 - C24	134(1)	C17 - C18	140(1)
N4 - C25	139(1)	C23 - C24	144(1)
N4 - C32	139(1)	C25 - C26	145(1)
N5 - C8	130(1)	C31 - C32	150(1)
N5 - C9	129(1)		
Winkel in Grad			
O - Mo - N1	108,8(6)	N1 - Mo - N2	84,0(5)
O - Mo - N2	107,8(6)	N2 - Mo - N3	85,1(6)
O - Mo - N3	109,7(6)	N3 - Mo - N4	82,2(6)
O - Mo - N4	110,9(6)	N1 - Mo - N4	83,5(5)

Abb. 17: Struktur des Komplexes PcMoO. Die Ellipsoide der thermischen Bewegung entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

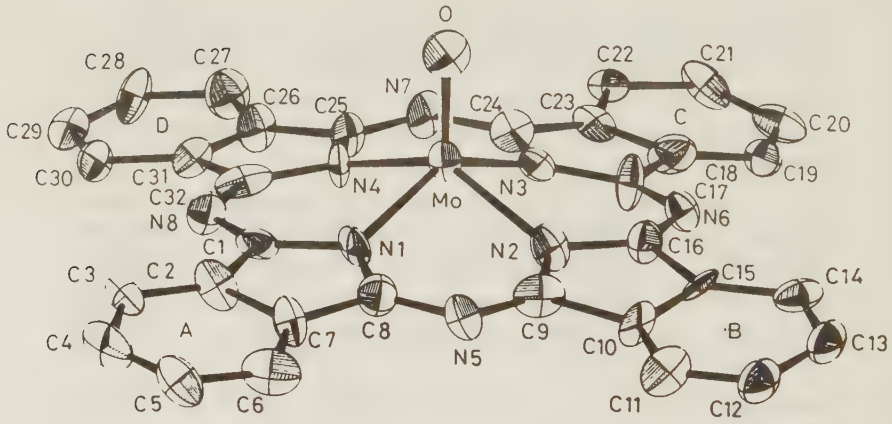
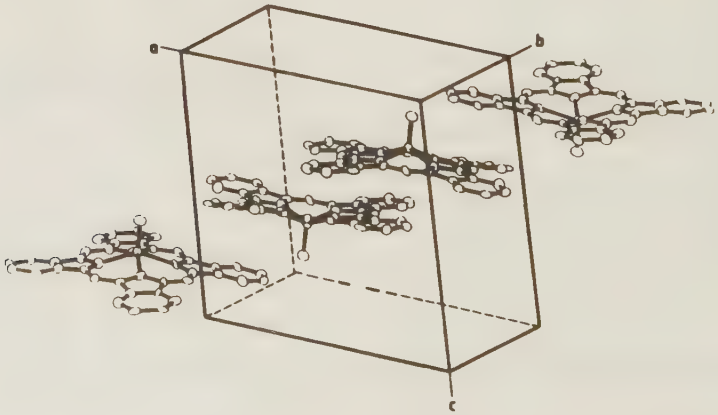


Abb. 18: Ausschnitt aus der Stapelanordnung von PcMoO.



2.3.4.4. Leitfähigkeitsuntersuchungen

Die spezifischen Leitfähigkeiten der dotierten und undotierten Verbindungen wurden mit einer 2-Punkt-Leitfähigkeitsmeßapparatur aus dem Ohmschen Widerstand bestimmt, wobei sowohl mit Wechselstrom als auch mit Gleichstrom gemessen werden konnte. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte aus den Meßdaten nach Gleichung 11 :

$$\sigma = \frac{d}{F \cdot R} \qquad (11)$$

(d = Dicke der Tablette, F = Fläche des Preßlings, R = gemessener Widerstand)

Die Proben wurden bei Raumtemperatur an Luft und bei standardisiertem Druck von 1kbar gemessen. Die Pillen hatten im allgemeinen eine Dicke von 0,5 - 1,2 mm und einen Durchmesser von 13 mm.

Von den verschiedenen für Phthalocyanine bekannten Dotierungsmöglichkeiten [56,62] wurde in dieser Arbeit die Dotierung mit festem Iod bevorzugt. Dabei wird eine vorgegebene Menge PcMoO mit definierten Mengen Iod im Mörser verrieben und das überschüssige Iod im Vakuum absublimiert. Man erhält stabile schwarze Verbindungen mit der formalen Stöchiometrie ($PcMoOI_x$), wobei x zwischen 1,4 und 2,9 liegt. Der maximal erreichbare Iodgehalt liegt bei x = 2,9. Höher dotierte Proben geben beim Trocknen im Vakuum solange Iod ab, bis der Wert x = 2,9 erreicht ist.

Tab. 18: Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit vom Iodgehalt in PcMoO.

PcMoO	Iod	Iodgehalt[a)]	σ_{RT}[S/cm]
0.25 mmol	0.0 mmol	0.0	$1 \cdot 10^{-8}$
0.25 mmol	0.5 mmol	1.4	$4 \cdot 10^{-5}$
0.25 mmol	2.0 mmol	2.2	$7 \cdot 10^{-4}$
0.25 mmol	4.0 mmol	2.9[b)]	$2 \cdot 10^{-5}$

a) ermittelt aus Elementaranalyse
b) verliert nach 6 Monaten 5% Iod

Aus Tabelle 18 ist erkennbar, daß die Werte der spezifischen Leitfähigkeit in keinem signifikanten Abhängigkeitsverhältnis zum Iodgehalt stehen; jedoch konnte die Leitfähigkeit gegenüber der undotierten Probe ($1 \cdot 10^{-8}$ S/cm) um etwa den Faktor 10^4 gesteigert werden.

Dotierungen haben nicht nur Auswirkungen auf die Werte der spezifischen Leitfähigkeit, sondern auch auf die charakteristischen Phthalocyaninatoabsorptionen im IR-Spektrum. Das IR-Spektrum von ($PcMoOI_x$) (s. Abb. 19) zeigt, daß mit zunehmendem Iodgehalt die Banden breiter und intensitätsärmer werden, man muß daher annehmen, daß sie von einer elektronischen Absorption überlagert werden. Dies korreliert mit dem beobachteten Halbleiter-Leiter-Übergang. Ähnliche IR-Daten erhält man von $(PcMFI_x)_n$ mit M = Al und Ga [62].

Abb. 19: IR-Spektren von ($PcMoOI_x$) in Abhängigkeit vom Iodgehalt.

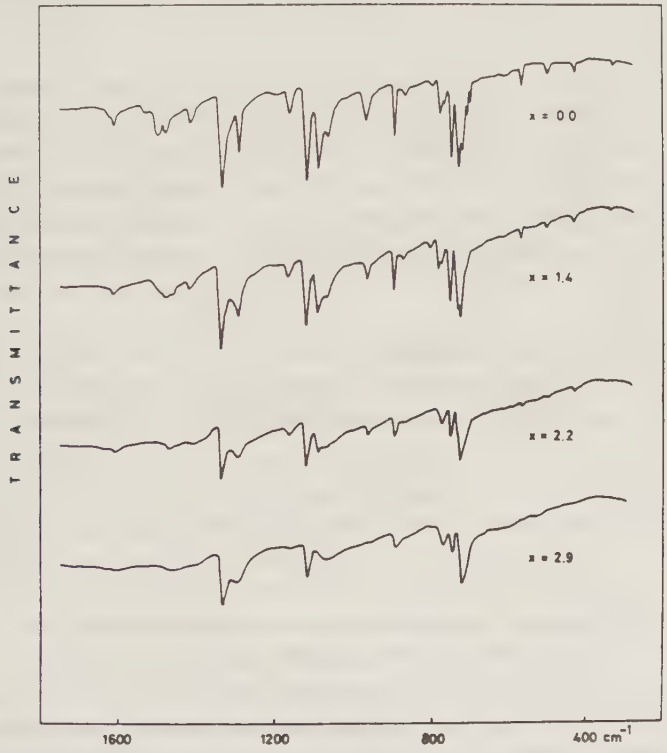


Abb. 20: FIR-Spektren von ($PcMoOI_x$).

FIR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß das Iod in ($PcMoOI_x$) als I_3^- vorliegt. Ein Vergleich mit den FIR-Daten von CsI_3 [63], in dem die asymmetrischen I_3^--Ionen Absorptionen bei 149, 103 und 69 cm^{-1} aufweisen, ergibt gute Übereinstimmung (Abb. 20). Somit können die in der dotierten Probe ($PcMoOI_x$) neu auftretenden Absorptionen bei 136, 98 und 75 cm^{-1} eindeutig den Schwingungen $\nu_{as}I_3$, ν_sI_3 und δI_3 eines asymmetrischen I_3^--Ions zugeordnet werden.

2.3.5. Phthalocyaninato-molybdän(II), PcMo

2.3.5.1. Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung von PcMo erfolgt aus PcMoO durch thermische Zersetzung bei 550°C und 10^{-3} Torr in einer Glasampulle. Versuche, PcMo nach den Literaturvorschriften [48, 49] zu erhalten, scheiterten. Die von den Reaktionsprodukten registrierten Massenspektren zeigten aus der Verteilung der M^+-Peaks, daß hierbei hauptsächlich PcMoO und nur teilweise PcMo entstanden ist.

PcMo löst sich weder in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Methanol noch in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid. Löslichkeit wird nur in konzentrierter H_2SO_4 festgestellt.

Beim Sublimieren fällt PcMo in Form von schwarzen Kristallplättchen an, die in dünner Form lila durchscheinen.

Ein Kristallplättchen mit den ungefähren Abmessungen 0,30 x 0,30 x 0,04 mm wurde auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 vermessen. Die Auswertung von 22 Reflexen hoher Beugungswinkel ergab, daß PcMo monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Gitterkonstanten a = 1207,9(3) pm, b = 1444,4(2) pm, c = 1471,6(3) pm und β = 109,1(1)° kristallisiert. Zu große Reflexbreiten und zu geringe Intensitäten der Reflexe verhinderten jedoch die Durchführung einer Strukturanalyse.

Die bei Raumtemperatur gemessene Leitfähigkeit von PcMo liegt im Bereich von $2 \cdot 10^{-8}$ bis $4 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

2.3.6. Phthalocyaninato-wolfram(II), PcW

2.3.6.1. Synthese und Eigenschaften

PcW wird aus $W(CO)_6$ und Phthalsäuredinitril in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle mit Toluol als Lösungsmittel bei 180°C hergestellt. Im Gegensatz zu der in Kap. 2.3.4.1. beschriebenen Reaktion von $Mo(CO)_6$ und Phthalsäuredinitril, bei der PcMoO entsteht, wird im Wolframsystem das sauerstoffreie PcW isoliert. Das nach Öffnen der Ampulle und Waschen mit Toluol und Methylenchlorid erhaltene Rohprodukt enthält kein PcWO. Zur Reindarstellung wird PcW bei 550°C im Hochvakuum sublimiert. Dabei entsteht PcW in Form von schwarzen Plättchen, die sehr stark zur Zwillingsbildung neigen.

PcW ist luftstabil und in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Die Leitfähigkeit von PcW liegt im Bereich von 10^{-8} bis $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

Die Kristallqualität von PcW ließ die Durchführung einer Strukturanalyse nicht zu. Versuche durch Variation der Sublimationstemperatur und durch extrem langsames Abkühlen geeignete Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl; die dabei erhaltenen Kristalle waren entweder zu klein oder aber verzwillingt.

Von einem schwarzen Kristallplättchen mit den ungefähren Abmessungen 0,25 x 0,25 x 0,05 mm wurden BUERGER-Aufnahmen

durchgeführt. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab, daß PcW monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c mit den Gitterkonstanten a = 1206,9 pm, b = 1440,1 pm, c = 1471,2 pm und β = 109° kristallisiert und mit PcMo isotyp ist. Eine Verwandtschaft zu den bisher bekannten metallhaltigen Phthalocyaninatokomplexen ist nicht erkennbar (vgl. Tab. 19).

Tab. 19: Kristalldaten von röntgenographisch untersuchten Phthalocyaninatometall(II)komplexen.

Komplex	Raumgruppe	Kristalldaten in [pm]	[Lit.]
PcZn(β)	P2(1)/a	a = 1927 b = 485 c = 1455 β = 120,4°	[64]
PcFe(β)	P2(1)/a	a = 1939 b = 478 c = 1460 β = 120,8°	[65]
PcMn(β)	P2(1)/a	a = 1940 b = 476 c = 1461 β = 120,7°	[65]
PcCu(β)	P2(1)/a	a = 1940 b = 479 c = 1462 β = 120,6°	[58]
PcNi(β)	P2(1)/a	a = 1960 b = 479 c = 1460 β = 120,6°	[67]
PcPt(α)	C2/n	a = 2629 b = 381 c = 2392 β = 94,6°	[57]
PcMo	P2(1)/c	a = 1207 b = 1444 c = 1471 β = 109,1°	[d.A.]
PcW	P2(1)/c	a = 1206 b = 1440 c = 1471 β = 109°	[d.A.]
PcSn	$P\bar{1}$	a = 1206 b = 1261 c = 867 α = 95,8° β = 95,0° γ = 68,1°	[66]
PcPb	$P\bar{1}$	a = 1312 b = 1613 c = 1288 α = 94,2° β = 96,2° γ = 114,1°	[74]

2.3.7. Diskussion der IR- und FIR-Spektren von PcMoO, PcMo und PcW

Im Hinblick auf die Größe und Komplexität des metallfreien und metallhaltigen Phthalocyaninmoleküls überrascht es nicht, daß bisher kein Versuch unternommen wurde im Detail die IR- und FIR-Banden dieses Makrozyklus zu interpretieren.

Alle Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe besitzen die Punktgruppe D_{4h}, wohingegen das metallfreie Phthalocyanin D_{2h}-Symmetrie aufweist. Dies bedeutet, daß die Schwingungen der Rasse E_u, die in Komplexen mit D_{4h}-Symmetrie IR-aktiv sind, beim Übergang nach D_{2h}-Symmetrie in zwei IR-aktive Schwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} aufspalten. Diesen Effekt kann man im niederfrequenten Bereich gut beobachten. In Tab. 20 sind die aufgespaltenen Banden des metallfreien Phthalocyanins den entsprechenden Werten einiger bekannter Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe gegenübergestellt.

Auch im PcMoO, in dem durch die Oxogruppe eine Symmetrieerniedrigung nach C_{4v} erfolgt, können diese charakteristischen Banden beobachtet werden.

Die im FIR-Bereich weiterhin auftretenden Absorptionen zwischen 250 und 290 cm^{-1} sowie zwischen 340 und 360 cm^{-1} werden den out of plane Schwingungen des Isoindolrings zugeordnet [69].

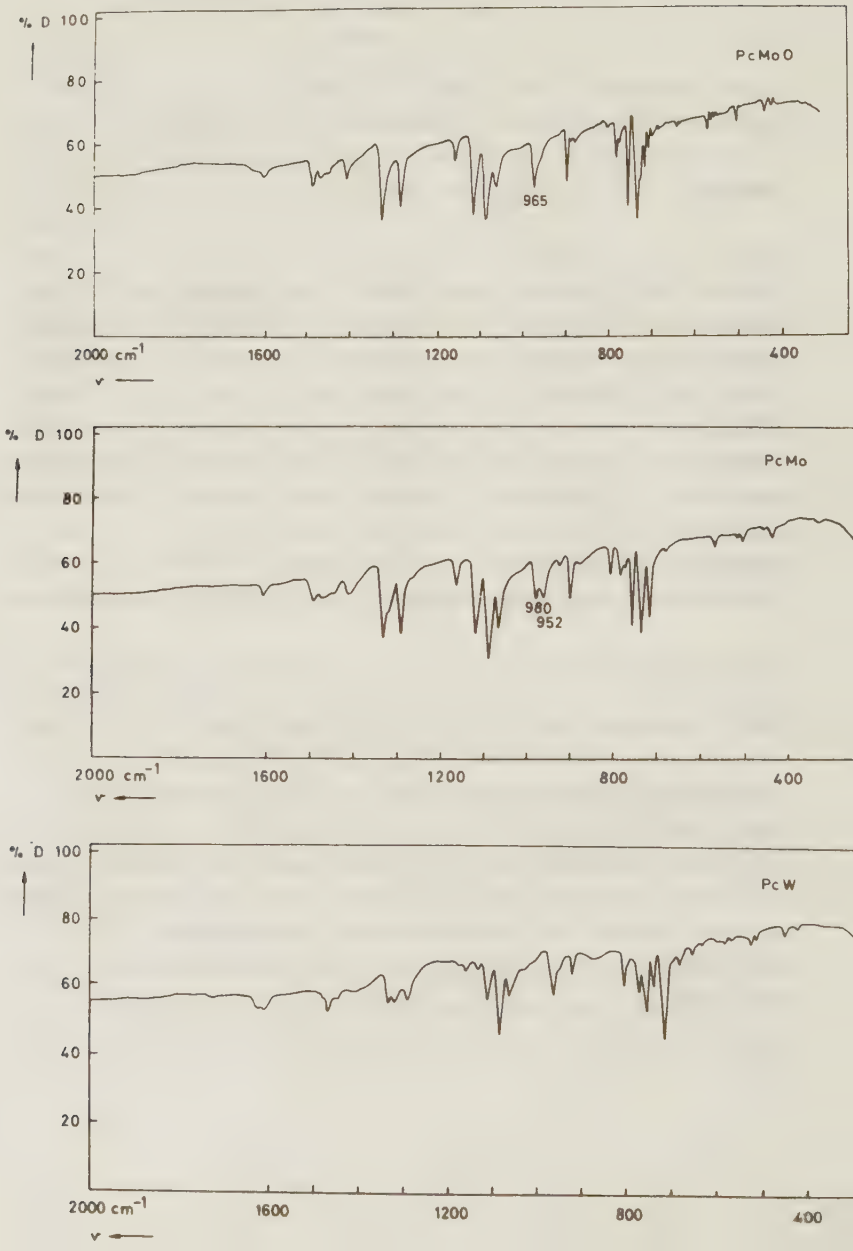
Besondere Beachtung wird einer Bande zwischen 770 - 780 cm^{-1} geschenkt, die bei den bisher bekannten Metallphthalocyaninen für die Unterscheidung zwischen den verschiedenen

Tab. 20: Charakteristische Banden im FIR-Bereich von Phthalocyaninatometall(II)-Komplexen.

		D_{2h}		Lit.
H_2Pc	489,498	552,559	616	[d.A.]
Komplex		D_{4h}		Lit.
PcFe	518	574	642	[68]
PcCo	519	574	642	[68]
PcNi	521	578	645	[68]
PcCu	509	575	640	[68]
PcZn	512	575	637	[68]
PcPt	516	581	645	[68]
PcMo	500	565	635	[d.A.]
PcW	515	575	650	[d.A.]
PcMoO	506	576	640	[d.A.]

Modifikationen nützlich ist [56] (vgl. Kap. 2.3.3.). Sie ist für die β-Modifikation typisch, während sie bei der α-Modifikation gänzlich fehlt. Im PcMo beobachtet man diese Absorption bei 778 cm^{-1} und im PcW bei 774 cm^{-1}. Dies bedeutet, daß PcMo und PcW in einer der β-Modifikation ähnlichen Struktur kristallisieren könnten. Diese IR-Daten unterstreichen die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, die eindeutig die Isotypie von PcW und PcMo beweisen.

Abb. 21: IR-Spektren von PcMoO, PcMo und PcW.



2.3.8. Diskussion der Massenspektren von PcMoO, PcMo und PcW

In den Massenspektren von PcMoO, PcMo und PcW (Abb. 22) ist der Basispeak, d.h. der Peak mit der höchsten Intensität, zugleich der Molekülpeak. In allen drei Spektren werden die Molekülpeaks als auch sämtliche Zerfallssequenzen noch durch die Isotope der Metalle und des Kohlenstoffs zusätzlich aufgespalten.

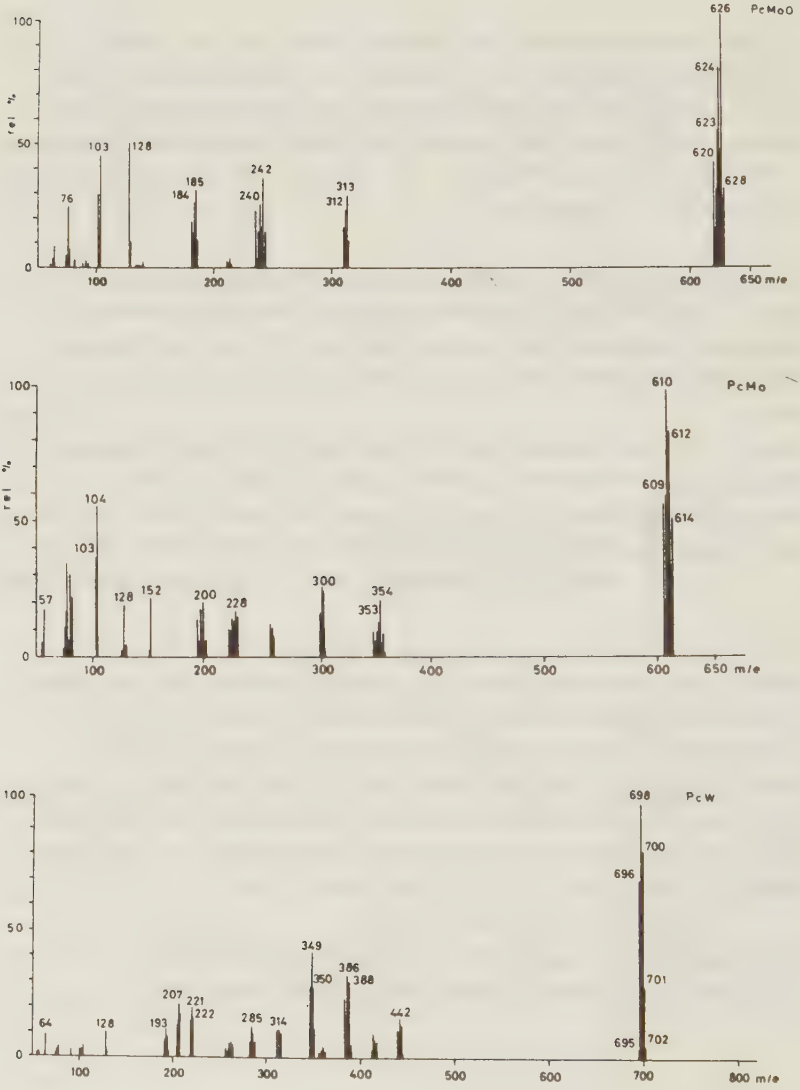
Im PcMoO und PcMo beziehen sich die Basispeaks (m/e = 626; m/e = 610) auf das Molybdänisotop mit der Massenzahl 98 und der relativen Häufigkeit von 24,1%. Von den sieben Molybdänisotopen [70] tritt ^{98}Mo am häufigsten auf.

Obwohl das Wolframisotop 186 von den fünf möglichen Isotopen nur am zweithäufigsten auftritt (28,6%) stellt es im vorliegenden Fall den Basispeak mit m/e = 698 dar. Das Wolframisotop 184 mit der relativen Häufigkeit von 30,7% tritt etwas intensitätsschwächer in Erscheinung (m/e = 696).

Das Fragmentierungsschema von PcW zeigt, daß zuerst zwei Phthalodinitrileinheiten das π-Elektronensystem des Makrozyklus verlassen unter Ausbildung eines $[W(C_8H_4N_2)_2]^+$-Bruchstücks mit m/e = 442. Die für N-Heteroaromaten typische Abspaltung von HCN führt bei einmaliger Abspaltung zu m/e = 415 und bei zweimaliger Abspaltung zu m/e = 388. Dem schrittweisen Abbau folgen Bruchsstücke wie $W(C_8H_4N_2)^+$ mit m/e = 314 und $(C_8H_4N_2)^+$ mit m/e = 128.

Das Fragmentierungsschema von PcMo ist analog dem des PcW; d.h. der erste Zerfallspeak entspricht einem $[Mo(C_8H_4N_2)_2]^+$-

Abb. 22: Elektronenstoßinduzierte Massenspektren von PcMoO, PcMo und PcW (70eV, 200°C).



Bruchstück mit m/e = 354. Zweimalige Abspaltung von HCN führt zu m/e = 300. Desweiteren können die Bruchstücke $Mo(C_8H_4N_2)^+$ mit m/e = 226 und $(C_8H_4N_2)^+$ mit m/e = 128 beobachtet werden.

Im PcMoO dagegen konnte kein $[Mo(C_8H_4N_2)_2]^+$-Fragment mit m/e = 354 beobachtet werden. Stattdessen werden über die Abspaltung von zwei Phthalodinitrileinheiten hinaus noch Sauerstoff und Acetonitril eliminiert unter Bildung eines $[^{98}MoC_{14}H_5N_3]^+$-Fragments mit m/e = 313. Aus den einzelnen Zerfallssequenzen ist erkennbar, daß das weitere massenspektroskopische Verhalten von PcMoO durch die Abspaltung von HCN und CH_3CN bedingt ist.

3. Experimenteller Teil

3.1. Vorbemerkungen

Alle Arbeiten wurden an einer Schutzgas-Glasapparatur durchgeführt, mit der die verwendeten Glasgeräte durch Evakuieren von restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend mit trockenem Stickstoff gespült wurden. Der verwendete Stickstoff wurde über SICAPENT (Firma Merck, P_2O_5 auf Kieselgel) und über einen BTS-Katalysator (Firma BASF) geleitet.

Bei der Aufarbeitung der Verbindungen, die in Glasampullen hergestellt wurden, kann auf Schutzgas verzichtet werden.

3.2. Ausgangsverbindungen

$Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ (beide Merck) wurden vor der Reaktion durch Sublimation gereinigt.

$MoCl_3$ wird nach einer Vorschrift von BRAUER [71] aus $MoCl_5$ und Reduktion mit H_2 hergestellt. Molybdänpulver, das Ausgangsmaterial der $MoCl_3$-Darstellung, wird vor der Chlorierung zu $MoCl_5$ im H_2-Strom bei 1000°C oxidfrei gemacht.

Die Darstellung von $Mo(acac)_3$ erfolgt nach LARSON und MOORE [72] aus einer wässrigen Lösung von K_3MoCl_6 und

Acetylaceton bei 55°C. Die roten Kristalle werden mit H_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Pyrazol und Diphenylamin (beide FLUKA) konnten ohne Reinigung eingesetzt werden.

Phthalodinitril (MERCK) konnte erst nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/ Petrolether verwendet werden.

Lipyz und Kpyz wurden durch kräftiges Rühren einer 90°C heißen Lösung von Pyrazol in Toluol mit den entsprechenden Metallen synthetisiert.

Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, P_4O_{10}, Molekularsieb) und N_2-gesättigt.

3.3. Darstellungsmethoden

3.3.1. Darstellung von cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$

Zu einer Lösung von 0,2 g (0,5 mmol) $MoCl_3(THF)_3$ in 50 ml Methylenchlorid gibt man unter Rühren 0,34 g (5 mmol) Pyrazol. 24-stündiges Erhitzen am Rückfluß führt zur Bildung von gelbem cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ in mikrokristalliner Form. Die nach zwei Stunden einsetzende Farbveränderung der Reaktionslösung von rot nach gelb weist bereits auf die Bildung von cis-$MoCl_3(Hpyz)_3$ hin. Nach Abfiltrieren und Waschen mit 30 ml Methylenchlorid erhält man die

Verbindung in 40% Ausbeute.

Analysen:

berechnet:	C 26,59	H 2,95	N 20,66	Cl 26,19 %
gefunden:	C 26,89	H 3,21	N 21,21	Cl 27,86 %

3.3.2. Darstellung von cis-$Mo(CO)_3(Hpyz)_3$

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 0,52 g (2 mmol) $Mo(CO)_6$ und 0,68 g (10 mmol) Pyrazol gelöst in 125 ml getrocknetem Toluol zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird unter Schutzgas 26 Stunden zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird unter N_2 abfiltriert, mit 250 ml Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 51 %.

Analysen:

berechnet:	C 37,50	H 3,12	N 21,87 %
gefunden:	C 36,92	H 2,98	N 21,53 %

3.3.3. Darstellung von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$

Zur Darstellung von trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$ werden 0,2 g (1 mmol) $MoCl_3$ und 0,68 g (10 mmol) Pyrazol 3 Tage lang

in einer evakuierten und abgeschmolzenen Glasampulle bei 140°C erhitzt. Zur Kristallbildung läßt man das System langsam abkühlen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur des Ofens noch 2 h bei 100°C und weitere 19 h bei 50°C gehalten. Nach dem Öffnen der Ampulle an Luft wird das gelbe bis schwarze Reaktionsgemisch mit 150 ml Dimethylsulfoxid gewaschen, um Zersetzungsprodukte zu beseitigen. Anschließend werden die gelben bis gelbbraunen Kristalle, die in 66 % Ausbeute anfallen, im Hochvakuum getrocknet.

Analysen:

berechnet:	C 30,34	H 3,37	N 23,60	Cl 22,44 %
gefunden:	C 29,93	H 3,69	N 22,68	Cl 24,17 %

3.3.4. Darstellung von $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$

In einer unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampulle werden 0,2 g (1 mmol) $MoCl_3$ und 1,69 g (10 mmol) Diphenylamin 18 Tage lang bei 180°C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der Schmelze scheidet sich die Verbindung in geringer Ausbeute in Form nadelförmiger, roter Kristalle in den Randbereichen der Ampulle ab. Zur Reinigung werden die Kristalle mit 65 ml Toluol von nicht umgesetztem Diphenylamin befreit.

Analysen:

berechnet:	C 47,70	H 4,14	N 5,79	Cl 26,45 %
gefunden:	C 46,99	H 4,43	N 4,76	Cl 24,11 %

3.3.5. Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $Mo(acac)_3$

In einem 1000 ml Dreihalskolben werden 2,94 g (7,5 mmol) frisch hergestelltes $Mo(acac)_3$ mit 10,2 g (150 mmol) Pyrazol in N_2-gesättigtem Toluol unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich tiefrote Lösung färbt sich nach kurzer Zeit schwarz. Nach 20 h wird die Reaktion beendet und die abgekühlte Reaktionslösung über eine G4-Fritte abfiltriert. Das schwarze amorphe $[Mo(pyz)_3]_\infty$ wird mit 200 ml Toluol gewaschen und vorsichtig im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 48 %.

Analysen:

berechnet:	C 36,36	H 3,03	N 28,28 %
gefunden:	C 34,52	H 3,16	N 26,76 %

3.3.6. Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $Mo(CO)_6$

Zu einer Lösung von 0,52 g (2 mmol) $Mo(CO)_6$ in 150 ml Toluol gibt man 0,74 g (10 mmol) Lipyz. Die Suspension wird 3 Tage unter kräftigem Rühren bei 95°C gekocht, wobei ein Farbumschlag von weiß nach gelb zu beobachten ist. Diese heiße gelbe Suspension wird mit 1,0 g (4 mmol) I_2 versetzt. Kräftiges Aufschäumen weist auf eine CO-Entwicklung hin. Nach 20 h läßt man erkalten und frittet ab, wäscht mehrmals mit Toluol und H_2O und trocknet das erhaltene schwarze Produkt am Vakuum, das leicht mit MoI_3 verunreinigt ist.

Analysen:

berechnet:	C 36,36	H 3,03	N 28,28 %	
gefunden:	C 34,25	H 2,83	N 25,97	I 3,93 %

3.3.7. Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $MoCl_3$

Die Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ gelingt auch durch Reaktion von $MoCl_3$ mit Kpyz in einer Glasampulle. Hierzu werden 0,2 g (1 mmol) $MoCl_3$ und 1,0 g (10 mmol) Kpyz in eine Ampulle gefüllt, die anschließend im Vakuum abgeschmolzen wird. 4-tägiges Erhitzen auf 140°C führt zu $[Mo(pyz)_3]_\infty$. Nicht umgesetztes Kpyz wird durch Waschen mit H_2O beseitigt.

3.3.8. Darstellung von PcMoO

In eine Glasampulle mit 20 mm Durchmesser und 220 mm Länge wird eine Lösung von 0,39 g (1,5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 0,77 g (6,0 mmol) Phthalodinitril in 25 ml trockenem Toluol eingefüllt. Nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff wird die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Zweitägiges Erhitzen auf 180°C in einem Schutzrohr aus Stahl führt zur Bildung von PcMoO, das nach Öffnen der Ampulle abfiltriert und mit DMSO und CH_2Cl_2 gewaschen wird. Zur Reinigung wird PcMoO mit reinem Toluol 4 h ausgekocht.

Die Ausbeute beträgt 18 %.

Analysen:

berechnet:	C 61,54	H 2,56	N 17,95 %
gefunden:	C 60,98	H 2,62	N 17,32 %

3.3.9. Darstellung von PcMo

PcMo wird aus PcMoO durch thermische Zersetzung bei 550°C und 10^{-3} Torr in einer Glasampulle erhalten, wobei nur 10 % des eingesetzten Produkts nach 12 h in PcMo umgewandelt werden. Der Rückstand erweist sich als Zersetzungsprodukt.

Analysen:

berechnet:	C 63,16	H 2,63	N 18,42 %
gefunden:	C 62,61	H 2,61	N 18,75 %

3.3.10. Darstellung von PcW

In eine Glasampulle mit 18 mm Durchmesser und 220 mm Länge werden 1,05 g (3 mmol) $W(CO)_6$ und 1,54 g (12 mmol) Phthalodinitril, gelöst in 25 ml Toluol, eingefüllt. Nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff wird die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. In einem Schutzrohr aus Stahl wird sie zwei Tage lang bei 180°C in einem 60 cm langen Röhrenofen er-

hitzt. Nach dem Öffnen der Ampulle wird der Rückstand abfiltriert, mit Toluol und Methylenchlorid gewaschen. Zur Reindarstellung wird PcW im Hochvakuum bei 450°C (20 h) von nicht umgesetztem Phthalodinitril befreit. Anschließend sublimiert man PcW bei 550°C (12 h) im Hochvakuum. Die Ausbeute liegt unter 5 %.

Analysen:

berechnet:	C 55,18	H 2,29	N 16,09 %
gefunden:	C 55,02	H 2,18	N 15,63 %

VORSICHT: Aufgrund des CO-Drucks können die Ampullen explodieren!!!
Ein Ansatz in größeren Ampullen reduziert die Ausbeute beträchtlich.

3.4. Analysenmethoden

3.4.1. Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104.

3.5. Physikalisch-chemische Untersuchungen

3.5.1. IR- und FIR-Spektren

Die Registrierung der IR-Spektren im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} erfolgte an einem Gitterspektralphotometer der Firma PERKIN-ELMER Modell 597. Von den Substanzen wurden KBr-Preßlinge angefertigt.

Die FIR-Spektren im Bereich von 680 - 100 cm^{-1} wurden mit dem Fourier-Transform-Spektrometer IFS 144 c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzbereitung erfolgte in Form von Polyethylen-Preßlingen.

3.5.2. Massenspektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Spektrometer MAT 711A der Firma VARIAN. Die Probeneingabe erfolgte direkt.

3.5.3. Leitfähigkeitsmessungen

Die Ohmschen Widerstände wurden mit einem Widerstandsmeß-

gerät MILLI-TO der Firma Dr. KAMPHAUSEN bestimmt.

3.5.4. Magnetische Messungen

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften diente eine Gouy-Waage Binder E 10 D1 der Firma BRUKER.

3.5.5. Röntgenographische Untersuchungen

Die Aufnahme der Pulverröntgendiagramme erfolgte mit einem Zählrohrgoniometer der Firma PHILIPS. Die Substanzen wurden fein verrieben und mit Klebstoff auf Glasplättchen aufgetragen.

Die Einkristallaufnahmen wurden mit einer BUERGER-Präzessionskamera der Firma HUBER angefertigt.

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit angeschlossener PDP 11/60. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit MoKα- bzw. CuKα-Strahlung.

3.6. F_o-F_c-Tabellen

In den Tabellen 21 - 23 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c folgender Komplexe gegenübergestellt:

Tab. 21: trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$

Tab. 22: $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$

Tab. 23: PcMoO

Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [73] zugrunde.

Die Tabellen wurden gesondert abgeheftet und können bei

Prof. Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen

eingesehen werden.

3.7. Verwendete Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme

verwendet:

GUINIER Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, K. Krogmann, Karlsruhe 1967

GIVER Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. Krogmann, Karlsruhe 1967

SDP "Structure Determination Package", Fortran-Programm zur Strukturanalyse, Firma ENRAF-NONIUS

ORTEP Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturanalysen mit Hilfe eines off-line-Magnetband-Zeichengerätes, C.K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tennessee 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P.C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm-Wiblingen 1973

Die Berechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 440 der Firma TELEFUNKEN am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Die mit dem Programmpaket SDP erfolgten Strukturbestimmungen wurden auf einer PDP 11/60 der Firma DEC gerechnet.

Die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP wurden zum Teil an der Rechenanlage TR 440 der Firma TELEFUNKEN angefertigt. Der größere Teil der Zeichnungen erfolgte mit Hilfe eines "INTELLIGENT GRAPHICS TERMINAL" mit angeschlossenem Plotter der Firma HEWLETT PACKARD Modell 2647A auf der Rechenanlage PDP 11/60.

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einerseits eindimensional polymere Metallkomplexe mit N-Heterozyklen als Brückenliganden und andererseits eindimensional gestapelte Metallkomplexe mit ausgedehnten π-Systemen ohne Brückenliganden zu synthetisieren und sie röntgenographisch, massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch zu untersuchen, sowie ihre Leitfähigkeit zu vergleichen.

Zur Realisierung dieser Überlegungen dienten die Mo(III)-Verbindungen $MoCl_3(THF)_3$, $MoCl_3$ und $Mo(acac)_3$ und die Carbonyle des Molybdäns ($Mo(CO)_6$) und Wolframs ($W(CO)_6$), ferner die N-Heterozyklen Pyrazol, Phthalsäuredinitril und Diphenylamin als Ausgangssubstanzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesevorschriften für das polymere $[Mo(pyz)_3]_\infty$ (Hpyz=Pyrazol) erarbeitet. Die Darstellung von $[Mo(pyz)_3]_\infty$ aus $Mo(acac)_3$ und Pyrazol in siedendem Toluol ist dabei die effizienteste. Von besonderem Interesse ist, daß das polymere Tris-pyrazolato-molybdän(III) je nach Dotierungsgrad elektrische Leitfähigkeiten von 10^{-8} bis 10^{-4} S/cm im Bereich von Halbleitern aufweist. In der polymeren Kette des $[Mo(pyz)_3]_\infty$ sind je zwei Mo-Atome symmetrisch über drei μ_2-Pyrazolato-brücken miteinander verbunden. Die daraus resultierenden gleich langen Mo-Mo-Abstände sind für die gute elektrische Leitfähigkeit verantwortlich. $[Mo)pyz)_3]_\infty$ besitzt gegenüber monomeren Mo(III)-Komplexen ein stark reduziertes magnetisches Moment von 2,05 B.M. bei Raumtemperatur. Dieses reduzierte Moment ist mit einer antiferromagnetischen Kopplung der Elektronen in der Polymerkette zu begründen.

$MoCl_3(THF)_3$ reagiert mit Pyrazol unter Ausbildung des monomeren Komplexes fac-$MoCl_3(Hpyz)_3$.

$MoCl_3$ dagegen bildet mit Pyrazol den trans-Komplex der Form trans-$[MoCl_2(Hpyz)_4]Cl$. Dieser Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten a = 806,0 pm, b = 845,2 pm, c = 1498,1 pm, α = 102,8°, β = 91,4° und γ = 110,3°. Die Kristallstruktur ist aus zentrosymmetrischen $[MoCl_2(Hpyz)_4]^+$-Kationen und Chloridanionen aufgebaut. Durch die Verdrehung der Pyrazoleinheiten wird die Molekülsymmetrie von D_{4h} nach C_i erniedrigt.

Diphenylamin ergibt mit $MoCl_3$ ein völlig anderes Reaktionsverhalten als Pyrazol. In einer Diphenylaminschmelze konnte mit $MoCl_3$ das Tris(diphenylammonium)-nonachloro-dimolybdat(III) isoliert werden. Dieser Syntheseweg stellt eine neue Variante zur Darstellung von Komplexen der Form $A_3M_2X_9$ dar. $(H_2NPh_2)_3Mo_2Cl_9$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Gitterkonstanten betragen a = 2137,6 pm, b = 2482,5 pm, c = 1012,2 pm und β = 98,9°. Im Nonachlorodimolybdat(III)-Anion sind die Molybdänatome über drei symmetrische Chlorbrücken verknüpft. Die Koordination jedes Molybdänatoms wird zusätzlich durch drei endständige Cl-Atome zu einem Oktaeder ergänzt. Der Mo-Mo-Abstand ist mit 262,8 pm deutlich kürzer als im elementaren Molybdän (272,5 pm). Durch die voluminösen Phenylgruppen sind die Bindungswinkel an den N-Atomen der Diphenylammoniumkationen gegenüber dem idealen Wert im Tetraeder leicht aufgeweitet (113°, 116°).

Die eindimensional gestapelten Verbindungen PcMoO, PcMo und PcW weisen wie das polymere $[Mo(pyz)_3]_\infty$ elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-6} S/cm auf.

Die von PcMoO gezüchteten Einkristalle ergaben, daß PcMoO monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a = 1344,1 pm, b = 1329,2 pm, c = 1404,1 pm und β = 103,8° kristallisiert. Im PcMoO ist die für Mo(IV)-Atome seltene quadratisch pyramidale Koordination verwirklicht. Das Mo-Atom befindet sich 69 pm oberhalb der Ebene des Phthalocyaninatoliganden und bildet einen kurzen Abstand von 166,8 pm zum O-Atom. Der relativ kurze Schichtabstand von 335 pm zwischen den einzelnen Phthalocyaninatoscheiben begünstigt infolge besserer Orbitalüberlappung den Elektronentransfer und bewirkt damit die gute elektrische Leitfähigkeit. Innerhalb eines Phthalocyaninatostapels sind die O-Atome alternierend nach oben und unten orientiert.

Durch Dotierungsversuche am PcMoO mit festem Iod konnten elektrische Leitfähigkeiten von 10^{-5} bis 10^{-4} S/cm erreicht werden. Nach FIR-Untersuchungen liegt das Iod in diesen stabilen schwarzen Verbindungen als I_3^- vor und die partiell oxidierten Verbindungen sind deshalb genauer als $PcMoO^{(x/3)+}(I_3^-)_{x/3}$ zu formulieren, wobei x zwischen 1,4 und 2,9 liegt.

Von allen drei Phthalocyaninatokomplexen konnte im Massenspektrum der M^+-Peak mit dem Isotopenmuster des jeweiligen Metallatoms beobachtet werden.

Die Darstellung von PcMo erfolgt aus PcMoO durch thermische Zersetzung bei 550°C im Hochvakuum.

Im Gegensatz dazu wird das bisher unbekannte PcW aus $W(CO)_6$ und Phthalodinitril in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Ampulle, wobei Toluol als Lösungsmittel zugegeben wird, dargestellt.

Von PcMo und PcW konnten keine Strukturanalysen durchgeführt werden, weil die Kristallplättchen zu klein waren.

BUERGER-Präzessionsaufnahmen ergaben, daß PcW monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1206{,}9$ pm, $b = 1440{,}1$ pm, $c = 1471{,}2$ pm und $\beta = 109°$ kristallisiert und mit PcMo isotyp ist. Eine Verwandtschaft zu bisher bekannten Phthalocyaninatometall(II)-Komplexen ist nicht erkennbar.

5. Literaturverzeichnis

[1] E.P. GOODINGS, Endeavour, 34, 123 (1975).

[2] E.P. GOODINGS, Chem. Rev., 5, 95 (1976).

[3] H.G. SCHUSTER (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York (1975).

[4] H.J. KELLER (Hrsg.), "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York (1975).

[5] J.H. PERLSTEIN, Angew. Chem., 89, 534 (1977).

[6] H. SHIRAKAWA u. S. JKEDA, Polym. J., 2, 231 (1971).

[7] W. BUCKEL, "Supraleitung", Physik-Verlag, Weinheim (1984).

[8] K. KROGMANN, Angew. Chem., 81, 10 (1969).

[9] G. MEYER, Makromol. Chem., 176,1919 (1975).

[10] J.E. METZ, Dissertation, Tübingen (1983).

[11] M. HANACK, F. SEELIG u. J. STRÄHLE, Z. Naturforsch., 34a, 983 (1979).

[12] F. SEELIG, Z. Naturforsch., 34a, 986 (1979).

[13] M. HANACK, Nachr. Chem. Techn. Lab., 28, 633 (1980).

[14] SDP, Programmsystem zur Strukturbestimmung von B.A. FRENZ und Firma ENRAF-NONIUS.

[15] M. MILLAR, J. Chem. Soc., 104, 288 (1982).

[16] A.D. WESTLAND u. N. MURIITHI, Inorg. Chem., 12, 2971 (1972).

[17] A. ROSENHEIM, G. ABEL u. R. LEWY, Z. anorg. allg. Chem., 197, 189 (1931).

[18] J.V. BRENCIC, Z. anorg. allg. Chem., 403, 218 (1974).

[19] J.G. VOS u. W.L. GROENEVELD, Inorg. Chim. Acta, 26, 71 (1978).

[20] M.J. CALHORDA u. A.R. DIAS, J. Organomet. Chem., 197, 291 (1980).

[21] S. TROFIMENKO, Chem. Rev., 72, 497 (1972).

[22] R.J.H. CLARK u. C.S. WILLIAMS, Inorg. Chem., 3, 350 (1963).

[23] C.K. JÖRGENSEN, Acta Chem. Scand., 11, 151 (1957).
[24] W.H. WATSON u. Jr. u. J. WASER, Acta Cryst., 11, 689 (1958).
[25] R. SAILLANT u. R.A.D. WENTWORTH, Inorg. Chem., 8, 1606 (1968).
[26] R. SAILLANT u. R.A.D. WENTWORTH, Inorg. Chem., 25, 1226 (1968).
[27] I.E. GREY u. P.W. SMITH, Aust. J. Chem., 22, 121 (1969).
[28] I.E. GREY u. P.W. SMITH, Aust. J. Chem., 22, 1627 (1969).
[29] R. SAILLANT, R.B. JACKSON, W.E. STREIB, K. FOLTING u. R.A.D. WENTWORTH, Inorg. Chem., 7, 1453 (1971).
[30] I.E. GREY u. P.W. SMITH, Aust. J. Chem., 24, 73 (1971).
[31] W.H. DELPHIN, R.A.D. WENTWORTH u. M.S. MATSON, Inorg. Chem., 11, 2552 (1974).
[32] J.L. TEMPLETON, R.A. JACOBSON u. R.E. MCCARLEY, Inorg. Chem., 12, 3320 (1977).
[33] F.A. COTTON, L.R. FALVELLO, G.N. MOTT, R.R. SCHROCK u. G. STURGEOFF, Inorg. Chem., 22, 2621 (1983).
[34] K.P. FRANK, Dissertation, Tübingen (1983).
[35] F.A. COTTON, D.A. UCKO, Inorg. Chim. Acta, 6, 161 (1972).
[36] E. BUCHNER, Ber., 22, 842 (1889).
[37] F. SEEL u. V. SPERBER, Angew. Chem., 80, 38 (1968).
[38] S. TROFIMENKO, Chem. Rev., 72, 507 (1972).
[39] A.B. BLAKE, D.F. EWING, J.E. HAMLIN u. J.M. LOCKYER, J. C. S. Dalton, 1977, 1897.
[40] W. BURGER, persönliche Mitteilungen.
[41] G. MINGHETTI, G. BANDITELLI u. F. BONATI, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, 1851.
[42] J.G. VOS u. W.L. GROENEVELD, Inorg. Chim. Acta, 24, 123 (1976).
[43] A. WEISS u. H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie, Weinheim (1973).
[44] P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 115, 2 (1959).

[45] M.L. LARSON, Inorg. Syn., 12, 165 (1970).
[46] U. BERGER, Dissertation, Tübingen (1984).
[47] A.B.P. LEVER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965).
[48] Y.A. BUSLAEV, A.A. KUZNETSOVA u. L.F. GORYACHOVA, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 3, 1701 (1966).
[49] J.F. BOAS, P.E. FIELDING u. A.G. MACKAY, Aust. J. Chem., 27, 7 (1974).
[50] H.A.O. HILL u. M.M. NORGETT, J. Chem. Soc. A, 1966, 1476.
[51] R.A. SHELDON, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 253 (1973).
[52] H.F. SHURVELL u. L. PINZUTI, Can. J. Chem., 44, 125 (1966).
[53] P.A. BARETT, D.A. FRYE u. R.P. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1938, 1157.
[54] V.F. BORODKIN, M.J. ALYANOV, F.P. CNEGIREVA, V.G. SHISHKIN u. A.P. SNEGIREVA, U.S.S.R. Pat., 478 016.
[55] M.J. ALYANOV, F.P. CNEGIREVA, V.G. SHISKIN, V.F. BORODKIN, N.J. PYLAIKOVA, U.S.S.R. Pat., 455 981. Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, 52(1), 56 (1975).
[56] H.-J.UTH u. D. WÖHRLE, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).
[57] C.J. BROWN, J. Chem. Soc. A, 1968, 2494.
[58] C.J. BROWN, J. Chem. Soc. A, 1968, 2488.
[59] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 mit Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung, Firma ENRAF-NONIUS, Delft.
[60] W. HILLER, J. STRÄHLE, W. KOBEL u. M. HANACK, Z. Kristallogr., 159, 173 (1982).
[61] R.F. ZIOLO, C.H. GRIFFITHS u. J.M. TROUP, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 2300.
[62] R.S. NOHR, P.M. KUZNESOF, K.J. WYNNE, M.E. KENNEDY u. P.G. SIEBENMANN, J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981).
[63] W. GABES, J. Mol. Struct., 14, 267 (1972).
[64] W.R. SCHEIDT u. W. DOW, J. Am. Chem. Soc., 99, 1101 (1977).

[65] J.F. KIRNER, W. DOW u. W.R. SCHEIDT, Inorg. Chem., 15, 1685 (1976).
[66] M.K. FRIEDEL, B.F. HOSKINS, R.L. MARTIN u. S.A. MASON, Chem. Comm., 400 (1970).
[67] J.M. ROBERTSON u. J. WOODWARD, J. Chem. Soc., 219 (1937).
[68] K. KASUGA u. M. TSUTSUI, Coord. Chem. Rev., 32, 67 (1980).
[69] T. KOBAYASHI, Spectrochim. Acta, Part A, 26, 1313 (1970).
[70] M. HESSE, H. MEIER u. B. ZEEH, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1979).
[71] G. BRAUER, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Band 3, 3.Aufl., 1532, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart (1981).
[72] M.L. LARSON u. F.W. MOORE, Inorg. Chem., 4, 856 (1962).
[73] D.T. CROMER u. J.B. MANN, Acta Cryst., 24A, 321 (1968).
[74] Y. IYECHNIKA, K. YAKUSHI, I. IKEMOTO u. H. KURODA, Acta Cryst., B38, 766 (1982).

LEBENSLAUF

Volker Börschel

03.12.1954	geboren in Freudenstadt Eltern: Karl Börschel und Melanie Bulacher
1961 - 1966	Volksschule in Laupheim
1966 - 1975	Gymnasium in Laupheim Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
1975 - 1976	Wehrdienst beim Nachschubbataillon in Achern, bei der Stabsstaffel Heeresfliegerkommando 2 in Laupheim und beim DMBv USA/CA in Washington D.C.
1976 - 1982	Studium der Chemie und Geographie an der Universität Tübingen Abschluß: Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien Zulassungsarbeit: "Synthese, Eigenschaften und Struktur von überbrückten Molybdän-Phthalodinitril-Komplexen"
Juni 1982 - Feb. 1985	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Synthese, Struktur und Leitfähigkeit von Komplexen des Molybdäns und Wolframs" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. Joachim Strähle
seit Okt. 1982	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

K.-D. Balke, H. Ballarin, H.K. Barth, E. Bayer, H. Blume, A. Borsdof, H. Eck, J. Gelinek, H. Grees, B. Haas, H.-D. Haas, M. Hanack, Chr. Hannß, A. Karger, K. Kleinert, K. Köhler, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, O. Löhr, I.-P. Lorenz, J. Loeschke, H. Meier, H. Naumer, J. Neugebauer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pommer, U. Rostock, G. Schanz, K.-H. Schröder, G. Schweizer, F.F. Seelig, J. Stadler, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, H. Vogel, W. Weiskirchner, J. Wendt, K.P. Zeller.

Druck und Verarbeitung: Dissertations Druck Darmstadt, Tel. 06151/21353